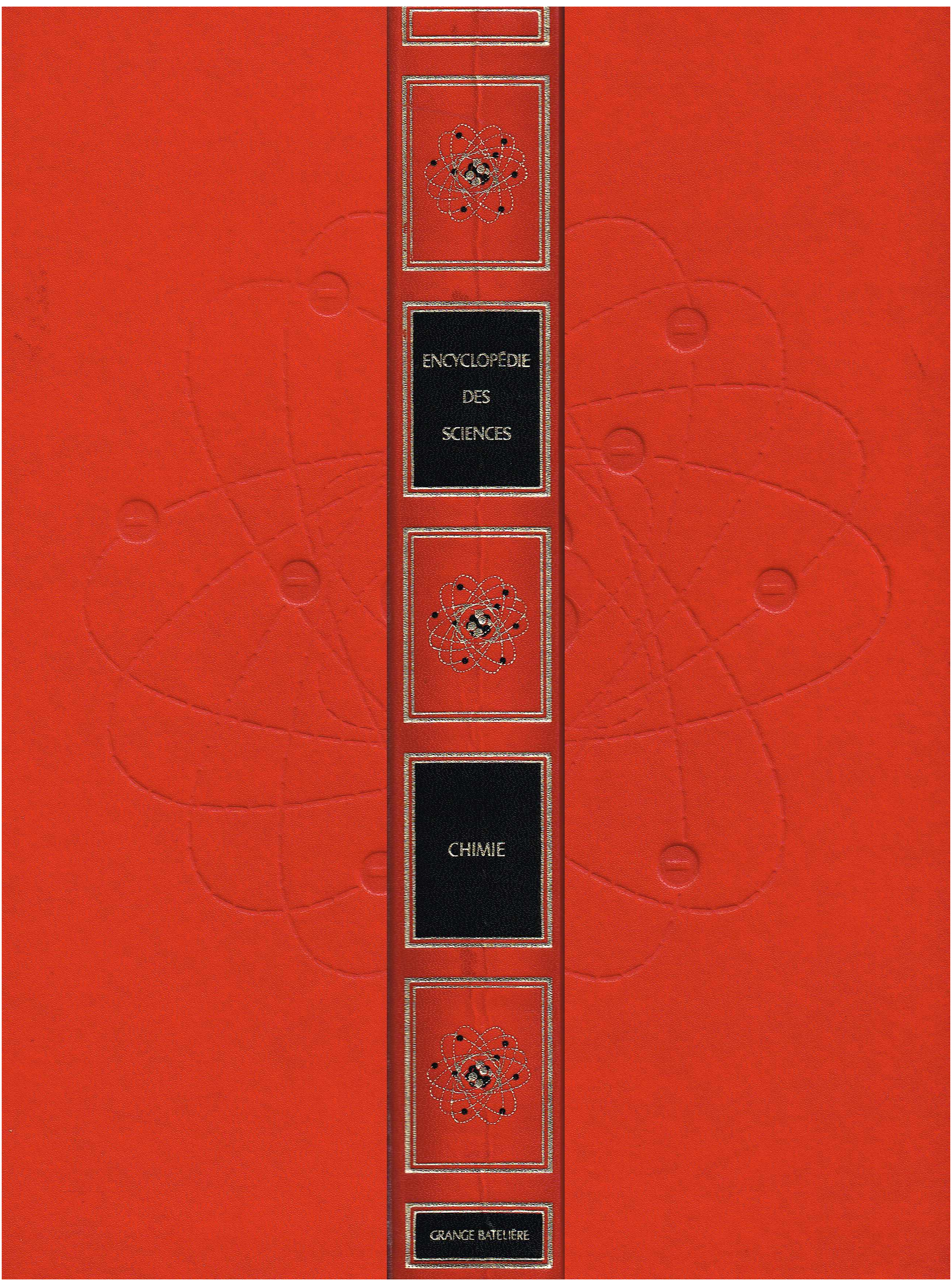

ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES
CHIMIE
GRANGE BATELIÈRE

LEXIQUE DE CHIMIE

SUPPLÉMENT AU VOLUME XII DE LA GRANDE ENCYCLOPÉDIE ALPHA DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ABRÉVIATIONS

adj.	adjectif	*n.*	nom	*p. ex.*	par exemple
ex.	exemple	*par ext.*	par extension	*syn.*	synonyme

A

accumulateur. *n.* Appareil permettant le stockage de l'énergie électrique.

acide adipique. Diacide à six carbones utilisé dans la synthèse du Nylon. Formule :
COOH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH.

acide ascorbique. Vitamine C, hydrosoluble, formule brute C_6H_8O ; se rencontre dans les fruits. Sa carence donne le scorbut.

acide barbiturique ou **malonylurée.** Composé de formule :

```
      CO—NH
     /     \
  CH2       CO
     \     /
      CO—NH
```

acide de Brönsted. Molécule ou ion susceptible de fournir un proton (ion H^+).

acide carboxylique. Molécule possédant le groupement fonctionnel —C—OH. Formule générale :

```
   —C—OH
    ‖
    O

  R—C—OH.
    ‖
    O
```

acide folique. Vitamine B_9 ; se rencontre dans les épinards, la levure, le foie.

acide de Lewis. Molécule ou ion possédant une lacune électronique ; cette molécule peut donc accepter un doublet électronique d'une autre espèce chimique, établissant ainsi une liaison covalente.

acide maléique. Diacide éthylénique de formule :

COOH—CH = CH—COOH.

acide pantothénique. Vitamine B_5, hydrosoluble. Vitamine de croissance que l'on trouve dans la levure de bière.

acide tartrique. Famille de trois isomères d'un acide-alcool de formule développée :

COOH—CHOH—CHOH—COOH.

Deux d'entre eux sont inverses optiques ; le dernier est inactif par nature.

acides phtaliques. Ensemble de trois acides carboxyliques comportant deux fonctions —COOH fixées sur un noyau benzénique.

acidimétrie. *n.* Détermination de la normalité d'un acide présent dans une solution. En général, elle s'effectue par une analyse volumétrique.

acidité. *n.* Caractère de ce qui est acide. Cette notion a un sens différent suivant la théorie dans laquelle on se place. Voir *acide de Brönsted* et *acide de Lewis.*

activité. *n.* Caractéristique thermodynamique de l'état d'un constituant définie à partir de son potentiel chimique par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT.Lna_i$$

(μ_i° est le potentiel chimique standard, a_i l'activité).

addition tête à queue. Dans le cas de la polymérisation d'un dérivé éthylénique dissymétrique (CH_2 = CH—A), se dit lorsque la réaction se fait toujours par la même extrémité de la molécule. On obtient :

```
 ⋮          ⋮          ⋮          ⋮
—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—
 ⋮     |    ⋮     |    ⋮     |    ⋮
       A          A          A
```

addition tête à tête. Dans le cas de la polymérisation d'un dérivé éthylénique dissymétrique (CH_2 = CH—A), se dit lorsque deux extrémités semblables de la molécule se trouvent liées. On obtient :

```
 ⋮          ⋮          ⋮          ⋮
—CH2—CH—CH—CH2—CH2—CH—
 ⋮     |  ⋮ |          ⋮     |    ⋮
       A    A                A
```

adiabatique. *adj.* Se dit d'une transformation pendant laquelle aucun échange de chaleur n'a lieu entre le système étudié et le milieu extérieur.

adsorption. *n.* Fixation de molécules à la surface d'un solide.

adsorption chimique. Type d'adsorption dans laquelle les molécules adsorbées sont liées au solide par des forces de grande énergie de type covalent. L'adsorption chimique s'accompagne souvent d'une dissociation des molécules adsorbées. Par exemple, l'hydrogène, molécule diatomique, s'adsorbe sur le nickel sous forme d'atome ; la molécule a donc été rompue.

adsorption physique. Type d'adsorption dans laquelle les molécules adsorbées sont liées au support solide par des forces de petite énergie, du type forces de Van der Waals.

affinité chimique. Opposé de la variation d'enthalpie libre d'une réaction. Caractérise la capacité de réaction d'un système chimique.

agent anti-fuite. Substance tensio-active qui permet, par capillarité, de limiter la perte de liquide lors de l'apparition d'une fissure dans un récipient.

agent anti-redéposition. Substance que l'on incorpore à une poudre à laver pour stabiliser les suspensions de micelles formées entre les détergents et les impuretés graisseuses.

agent bouche-fuite. Substance solide que l'on met en suspension dans une solution afin qu'elle colmate les fissures qui peuvent se produire dans les parois du récipient.

agent tensio-actif. Substance qui modifie la tension superficielle d'une solution et donc son pouvoir mouillant.

agents séquestrants. Coordinats possédant plusieurs doublets électroniques disponibles qu'ils fournissent à l'ion central. En formant avec certains ions métalliques des complexes solubles stables, les agents séquestrants les soustraient aux réactions chimiques indésirables qu'ils pourraient provoquer dans le milieu où ils se trouvent.

alcali. *n.* Ancienne dénomination pour les solutions des hydroxydes des cations monovalents (soude, potasse, ammoniaque).

alcalimétrie. *n.* Détermination de la normalité d'une base présente dans une solution ; en général, elle s'effectue par une analyse volumétrique.

alcaloïde. *n.* Substance naturelle d'origine végétale, qui possède un cycle comportant un atome d'azote.

alcanes *n.* ou **hydrocarbures saturés.** Composés organiques formés uniquement de carbone et d'hydrogène et dont la molécule ne comporte aucune liaison multiple.

alcènes. *n.* ou **oléfines** ou **hydrocarbures oléfiniques.** Hydrocarbures dont la molécule est caractérisée par la présence d'une double liaison (1 liaison σ et 1 liaison π) entre deux carbones.

alcool. *n.* Molécule organique qui comporte le groupement fonctionnel —OH.

alcyne *n.* Molécule comportant une triple liaison (1 liaison σ et 2 liaisons π) entre deux carbones.

aldéhyde. *n.* Molécule possédant le groupement fonctionnel :

—CH = O ; formule générale R—CH = O

(R, radical alkyle).

alkylat. *n.* Produit d'addition d'un alcane sur un alcène et conduisant à un alcane ramifié, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

alkylation. *n.* Réaction aboutissant à la fixation d'un radical alkyle, c'est-à-dire d'un radical formé de carbone et d'hydrogène. *Ex. :* radical méthyle —CH_3, radical éthyle —C_2H_5, etc.

alliage. *n.* Mélange solide de deux ou de plusieurs métaux. Il est constitué de micro-cristaux des solutions solides, formés à partir des métaux composants.

Par ext. on appelle aussi alliage le solide obtenu par solidification d'une solution d'un non métal dans un métal ; *ex. :* les alliages fer-carbone.

alliage antifriction. Alliage ayant la propriété de posséder un petit coefficient de frottement. Utilisé pour confectionner les pièces mobiles en contact avec d'autres pièces.

alumine activée. Oxyde d'aluminium partiellement hydraté obtenu par déshydratation incomplète de l'hydroxyde et qui sert soit de catalyseur (d'hydratation et de déshydratation), soit de support d'un catalyseur.

aluminium anodisé. Aluminium ayant subi une oxydation anodique qui le recouvre d'une couche d'alumine protectrice.

aluminothermie. *n.* Opération métallurgique consistant à réduire un oxyde ou un halogénure par l'aluminium.

amalgamation d'un métal. Formation d'un amalgame du métal. On réalise souvent une amalgamation superficielle d'un bloc métallique en plaçant celui-ci au contact d'une solution de sel de mercure.

amalgame. *n.* Alliage liquide d'un métal avec le mercure.

amines. *n.* Familles de composés organiques azotés que l'on peut considérer comme dérivant de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs hydrogènes par des radicaux alkyle. On distingue trois classes d'amines :
— amines primaires, $R—NH_2$;
— amines secondaires, $R—NH—R'$;
— amines tertiaires,

$$\begin{matrix} R \\ & \rangle N—R'' \\ R' \end{matrix}$$

R, R' et R'' représentant des radicaux alkyle.

amino-résine. *n.* Matière plastique obtenue par polycondensation de l'urée avec le méthanal (formol), encore appelée résine urée-formol.

amorphe. *adj.* Se dit d'un solide dans lequel on ne peut reconnaître aucune structure ordonnée.

amphétamines. *n.* Classe de médicaments qui produisent des effets dopants.

amphotère. *adj.* Se dit d'un composé qui est à la fois acide et basique.

analeptique. *n.* Médicament stimulant le fonctionnement de certains organes.

analyse gravimétrique. Analyse quantitative qui se ramène à la mesure de la masse d'une phase solide.

analyse qualitative. Détermination de la nature des produits qui constituent un mélange.

analyse quantitative. Détermination de la masse de chacun des produits qui constituent un mélange.

analyse volumétrique. Analyse quantitative qui se ramène à la mesure d'un volume.

androgène. *n.* Hormone mâle sécrétée chez le mâle par les testicules et, dans les deux sexes, par le cortex surrénal.

anévrine, *n.* Voir *thiamine.*

anion. *n.* Ion chargé négativement. *Ex. :*

Cl^-, O^{2-}, SO^{2-}, NO_3^-.

anneaux de Rashig. Petits cylindres de grès ou d'acier dont on remplit les colonnes à distiller ou les tours d'absorption pour augmenter la surface de contact entre les deux phases.

antagonisme de deux médicaments. Action opposée de deux médicaments.

anticoagulant. *n.* Composé qui s'oppose à la coagulation du sang.

antidote ou **contre-poison.** *n.* Substance capable d'empêcher les effets nocifs d'un corps toxique.

antigel. *n.* Substance que l'on incorpore à une phase liquide pour abaisser sa température de solidification.

antioxydant. *n.* Substance que l'on mêle à un produit pour empêcher son oxydation par l'air.

apomorphine. *n.* Dérivé de la morphine par déshydratation. Utilisé comme vomitif.

arc électrique. Étincelles qui prennent naissance entre deux pièces conductrices (métal ou graphite), dans l'air ou tout autre gaz, lorsqu'on leur applique une tension électrique.

atactique. *adj.* Se dit d'un polymère dont la macromolécule ne présente aucune structure régulière.

atome. *n.* Particule neutre formée d'un noyau central, où est concentrée presque toute la masse, et d'un certain nombre d'électrons gravitant autour de ce noyau. La charge électrique du noyau est positive ; elle est égale et opposée à celle du nuage électronique.

atome-gramme. Ensemble de N ions, N étant le nombre d'Avogadro.

au rouge. Dans l'expression « chauffé au rouge ». Se dit d'une substance portée à une température comprise entre 500 et 700 °C et qui émet une lumière rouge.

Auréomycine. *n.* Antibiotique produit par un Champignon *(Streptomyces aureofaciens).*

autoclave. *n.* Récipient clos en acier dans lequel on effectue une opération chimique sous pression et à haute température.

auto-oxydable. *adj.* Qui est susceptible d'oxydation spontanée.

azéotrope. *n.* Mélange liquide qui a la propriété de donner à l'ébullition un mélange gazeux de même composition sous une pression donnée. Il se comporte donc, à cette pression, comme un corps pur.

B

bain galvanique. Solution électrolytique, aqueuse ou non, utilisée dans une électrolyse.

bain-marie. *n.* Procédé de chauffage consistant à interposer une substance liquide (eau ou huile) entre la source de chaleur et le récipient à chauffer.

barbituriques. *n.* Dérivés de l'acide barbiturique, ou malonylurée, qui ont des propriétés somnifères.

base de Brönsted. Molécule ou ion susceptible de fixer un proton (ion H^+).

base de Lewis. Molécule ou ion possédant un doublet électronique disponible (non liant) qu'il peut fournir à une autre espèce en formant avec elle une liaison covalente.

basicité. *n.* Caractère de ce qui est basique. Cette notion prend des sens différents suivant la théorie dans laquelle on se place. Voir *base de Brönsted* et *base de Lewis.*

bateau. *n.* Une des formes sous lesquelles se présente le cyclohexane et qui évoque la forme d'un bateau.

batterie cadmium-nickel. Accumulateur dont les électrodes sont l'une en cadmium et l'autre en nickel. Plus léger et plus résistant que l'accumulateur au plomb, sa tension à la décharge est moins stable.

batterie sèche. Série de piles dans lesquelles l'électrolyte habituellement liquide a été gélifié.

bec Bunsen. Appareil de chauffage utilisé au laboratoire et utilisant la combustion dans l'air du gaz de ville.

becher. *n.* Récipient de verre de forme cylindrique.

benzol. *n.* Mélange de benzène, toluène et xylènes obtenu par distillation des goudrons de houille.

benzolisme. *n.* Intoxication par le benzol.

bitume. *n.* Matière combustible naturelle riche en hydrocarbures.

bitume de Judée. Bitume extrait sur les bords de la mer Morte (lac Asphaltite), utilisé par Niepce pour effectuer les premières photographies sur métal.

bombe calorimétrique. Appareil destiné à la mesure des chaleurs de réaction à volume constant.

bromisme. *n.* Intoxication par le brome ou ses composés.

butadiène. *n.* Molécule dérivée du butane et qui comporte deux liaisons éthyléniques conjuguées. Le butadiène est utilisé pour la synthèse de nombreuses matières plastiques. Formule :

$$CH_2 = CH—CH = CH_2.$$

C

calcithermie. *n.* Opération métallurgique consistant à réduire un oxyde ou un halogénure par le calcium.

calomel. *n.* Nom du chlorure de mercure au nombre d'oxydation + 1. Formule :

$$Hg_2Cl_2.$$

calorimètre. *n.* Appareil destiné à la mesure des quantités de chaleur.

calorimètre de Junker. Calorimètre destiné à mesurer les chaleurs de combustion dans le cas des gaz.

caoutchouc butyl. Matière plastique élastomère obtenue par polymérisation de l'isobutène (méthylpropène). C'est un polymère réticulé.

caoutchouc nitrile. Élastomère obtenu par copolymérisation du nitrile acrylique et du butadiène.

carbène. *n.* Intermédiaire de réaction, insaturé, donc très réactif, de formule brute CH_2.

carboglace. *n.* Dioxyde de carbone (CO_2) solide ; ce solide a la propriété de se sublimer sous la pression atmosphérique.

carburéacteur. *n.* Réacteur de propulsion utilisant un carburant liquide, le kérosène (ou pétrole lampant), mélange d'alcanes légers.

catalyse. *n.* Réaction avec utilisation des catalyseurs.

catalyse hétérogène. Réaction dans laquelle le catalyseur forme une phase distincte des substances qui réagissent.

catalyse homogène. Réaction dans laquelle le catalyseur et les produits qui réagissent ne forment qu'une seule phase.

catalyse stéréospécifique. Réaction catalytique amenant la préparation d'un isomère particulier d'une molécule.

catalyseur. *n.* Substance qui accélère une réaction et qui l'oriente vers un produit final bien déterminé. Certaines réactions possibles n'ont pas lieu en l'absence de catalyseur, leur vitesse étant nulle.

catalyseur de Ziegler-Natta. Catalyseur stéréospécifique utilisé pour effectuer la polymérisation des dérivés de l'éthylène et notamment du styrène. Les catalyseurs de ce type sont des mélanges de chlorure de titane ($TiCl_4$) et de triméthyl-aluminium [$Al(CH_3)_3$].

cation. *n.* Ion chargé positivement. *Ex. :*

Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+.

centrale thermonucléaire. Usine produisant de l'énergie électrique à partir de l'énergie libérée par la fission des atomes lourds.

cétone. *n.* Molécule possédant un groupement carbonyle CO lié à deux radicaux alkyle. Formule générale :

R—CO—R'.

chaîne droite. On dit qu'une molécule organique est « à chaîne droite » quand son squelette carboné se présente sous forme linéaire.

chaîne ramifiée. On dit qu'une molécule organique est « à chaîne ramifiée » quand au moins un de ses atomes de carbone est lié à trois ou même quatre autres carbones.

chaînes latérales. Dans une molécule dont le squelette carboné est ramifié, on nomme chaîne latérale chacune des ramifications.

chaise. *n.* Une des formes sous lesquelles se présente le cyclohexane et qui évoque la forme d'une chaise.

chaleur de dissolution. Quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors de la dissolution d'une mole (ou de l'unité de masse) d'un corps.

chaleur d'évaporation. Quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux, à température et pression constantes.

chaleur de formation. Chaleur de la réaction (parfois hypothétique) qui permet de passer à une molécule d'un corps composé à partir des molécules des corps simples dont elle est constituée.

chaleur de fusion. *n.* Quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps de l'état solide à l'état liquide, à pression et température constantes.

chaleur massique. Quantité de chaleur à fournir à l'unité de masse d'un corps pour élever sa température d'un degré. On définit une chaleur massique à volume constant et une chaleur massique à pression constante.

chaleur de réaction. Quantité de chaleur reçue par un système au cours d'une réaction chimique. Si la réaction s'effectue à pression constante, la chaleur de réaction est égale à la variation d'enthalpie du système; à volume constant, elle est identique à la variation d'énergie interne.

chaleur de sublimation. Quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps de l'état solide à l'état gazeux, à température et pression constantes.

chalumeau oxyacétylénique. Appareil réalisant, en continu, la combustion de l'acétylène dans l'oxygène et permettant d'obtenir des températures élevées. Utilisé pour la soudure ou le découpage des tôles.

charbon actif. Carbone pulvérulent, mal cristallisé, qui a un grand pouvoir absorbant.

chimiothérapie. *n.* Traitement d'une maladie par un agent chimique de synthèse.

chloramine. *n.* Amine primaire ou secondaire dont un des hydrogènes fixés sur l'azote a été remplacé par un atome de chlore. Propriétés antiseptiques.

chloration photochimique. Action du chlore sur une substance organique qui ne s'effectue qu'en présence de lumière (ultraviolette en général).

chromatographie. *n.* Technique d'analyse qualitative (exceptionnellement quantitative) qui utilise la différence d'adsorption sur une substance fixe des constituants d'un mélange. Ces constituants sont entraînés par une phase mobile (liquide ou gaz) plus ou moins rapidement suivant l'intensité de leur adsorption sur le support.

classification périodique. Disposition des éléments chimiques par ordre de numéros atomiques croissants, dans un tableau qui comprend 18 colonnes (dans les classifications modernes). On s'aperçoit alors que chaque colonne comprend des éléments ayant des propriétés chimiques comparables; elle constitue une famille d'éléments.

cocaïne. *n.* Alcaloïde contenu dans les feuilles de coca.

coefficient de Van't Hoff. Nombre par lequel est multipliée la vitesse d'une réaction quand on augmente la température de 10 °C.

coke. *n.* Substance composée presque uniquement de carbone, obtenue à partir de la houille et du pétrole.

coking. *n.* Cracking très important des dérivés du pétrole, amenant à la préparation de coke.

colchicine. *n.* Alcaloïde extrait du colchique et utilisé en thérapeutique pour traiter les accès aigus de goutte.

colloïde. *n.* Substance en solution dans laquelle les molécules ne sont pas isolées mais groupées en amas, qui restent en suspension au sein du solvant.

colorant de cuve. Colorant insoluble qui est d'abord réduit pour être solubilisé puis fixé sur un tissu à teindre. On régénère ensuite la molécule d'origine par oxydation.

colorant de développement. Colorant préparé à partir d'une molécule déjà fixée sur une fibre textile.

colorant direct ou **colorant substantif.** Colorant susceptible de teindre les fibres cellulosiques sans traitement préalable de la fibre par un mordant.

colorant réactif. Colorant dont la molécule possède une fonction chimique qui lui permet de se fixer sur une fibre textile par une réaction chimique et pas seulement par adsorption.

colorant substantif. Voir *colorant direct*.

colorants azoïques. Composés organiques de synthèse formés à partir des amines aromatiques et dont la molécule est caractérisée par deux noyaux benzéniques liés entre eux par le groupement —N=N—.

colorants sensibilisateurs. Substances qui permettent la sensibilisation des sels d'argent à toutes les longueurs d'onde visibles.

colorimètre. *n.* Appareil destiné à la mesure des transmittances ou des densités optiques des substances, dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière visible.

comburant. *n.* Dans une combustion, on appelle comburant le corps oxydant. Le corps oxydé est appelé *combustible*.

complexe. *n.* En cinétique chimique, intermédiaire de réaction très instable dans lequel un atome se présente avec une valence inhabituelle.

complexe de coordination. Édifice chimique dans lequel un ion (ou un atome) reçoit, de la part de plusieurs molécules ou ions qui l'entourent, des doublets électroniques. Il s'établit ainsi entre l'ion central et les coordinats des liaisons covalentes, parfois appelées liaisons de coordination.

complexométrie. *n.* Détermination de la normalité d'un composé (en général, un cation métallique) en formant à partir de celui-ci un complexe de coordination.

composé organométallique. Composé organique dans lequel un atome métallique est lié par une liaison covalente polarisée à un atome de carbone.

concentration micellaire critique. Concentration à partir de laquelle un soluté ne peut plus exister à l'état dissous mais fournit un colloïde.

condensation. *n.* Passage d'une substance de l'état gazeux à l'état liquide.

constante diélectrique. Caractéristique des milieux non conducteurs; rapport de la force mutuelle entre deux charges électriques placées dans le vide à la force qui s'exerce entre ces mêmes charges lorsqu'elles sont, dans le milieu considéré, à la même distance l'une de l'autre.

constante d'équilibre. Fonction de la température qui caractérise un équilibre chimique. Dans un mélange en équilibre, elle exprime une relation entre les concentrations (ou les pressions partielles dans le cas des mélanges gazeux).

contraction des lanthanides. Décroissance régulière et importante du rayon ionique des ions trivalents des lanthanides (de La^{3+} à Lu^{3+}). Ce phénomène est dû au faible effet d'écran des électrons 4*f* dont le nombre augmente du lanthane au lutétium.

contre-poison. *n.* Voir *antidote*.

coordinat. *n.* Molécule ou ion possédant un doublet électronique disponible (non liant) et donc susceptible de fournir ce doublet pour former une liaison covalente avec une molécule acceptrice.

copolymérisation. *n.* Polymérisation que l'on effectue en mélangeant deux (ou même trois) monomères différents.

copulation. *n.* Réaction d'un sel de diazonium sur une amine aromatique ou un phénol et conduisant à un colorant diazoïque.

cornue. *n.* Récipient généralement en verre, à long col recourbé, dans lequel on effectue des distillations.

corps composé. Corps pur dont la molécule est constituée de plusieurs atomes différents.

corps pur. Substance formée d'une seule sorte de molécule (contraire : *mélange*).

corps simple. Corps pur dont la molécule n'est formée que d'un seul type d'atome (*ex. :* oxygène O_2, ozone O_3, soufre S_8).

coupe. *n.* Dans une distillation fractionnée, ensemble de produits qui ont des propriétés voisines.

coupellation. *n.* Opération métallurgique qui consiste à chauffer à l'air un mélange métallique liquide. On met à profit le fait que les différents métaux constituants s'oxydent à des vitesses différentes; le moins oxydable reste liquide, les autres sont éliminés sous forme d'oxydes solides.

couple thermoélectrique. Force électromotrice que l'on obtient lorsque les deux extrémités d'un fil métallique sont portées à des températures différentes.

courbe de distillation. Courbe qui indique la composition d'un carburant en précisant quelle fraction du mélange a un point d'ébullition compris entre deux limites.

covalence. *n.* Nombre de liaisons d'un atome dans une molécule.

cracking. *n.* Réaction chimique dans laquelle une molécule est rompue pour former plusieurs molécules plus petites. On réalise industriellement le cracking des alcanes (pétrole); chaque molécule d'alcane fournit une molécule d'alcane de masse molaire plus petite et une molécule d'alcène. On prépare ainsi industriellement l'éthylène, le propène...

cracking hydrogénant. Voir *hydrocracking*.

creuset. *n.* Récipient en terre réfractaire ou en métal, dans lequel on effectue des opérations de fusion.

cristallin. *adj.* Se dit d'un solide dont les éléments constitutifs (atomes, molécules ou ions) sont ordonnés. Ils forment un motif géométrique déterminé, qui se répète dans toutes les directions.

cristallisateur. *n.* Appareil dans lequel on évapore le solvant d'une solution afin de récupérer les solutés solides.

cristallisation fractionnée. Procédé de séparation des constituants d'un mélange, qui consiste à faire apparaître par refroidissement des cristaux de l'un des constituants.

cristalloïde. *n.* ou *adj.* Substance en solution dont les constituants, molécules ou ions, peuvent traverser une membrane poreuse.

cross-link. Dans un polymère réticulé, chaîne carbonée qui relie deux macromolécules.

cryoscopie. *n.* Étude de la température de cristallisation commençante d'une solution.

curare. *n.* Extrait végétal, contenant de nombreux alcaloïdes, qui possède des propriétés paralysantes.

cyanocobalamine. *n.* Vitamine B_{12}. Vitamine dont la molécule est un complexe du cobalt. Sa formule brute est :

$$C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P.$$

cyclanes. *n.* ou **cycloalcanes** ou **naphtènes** ou **hydrocarbures naphténiques.** Hydrocarbures dont le squelette carboné comporte un cycle et dans lesquels toutes les liaisons sont des simples liaisons carbone-carbone.

cycloalcanes. *n.* Syn. de *cyclanes.*

cyclone. *n.* Appareil destiné à traiter les fumées. On crée dans un récipient un tourbillon gazeux; les particules solides viennent se coller sur la paroi extérieure.

D

décanteur. *n.* Appareil dans lequel on sépare par gravité un mélange hétérogène de deux liquides non miscibles ou un mélange liquide-solide.

D.D.T. Dérivé de l'éthane utilisé comme insecticide. Son emploi est réglementé car c'est un produit dangereux. Formule développée :

$$CCl_3\text{—}CH(C_6H_4Cl)_2$$

(CCl₃—CH portant deux groupes C_6H_4Cl)

degré d'oxydation. Nombre entier, conventionnellement attribué aux atomes dans les molécules ou les ions. Il indique le nombre d'électrons gagnés (ou perdus) par l'atome.

degré de polymérisation. Nombre moyen de molécules de monomère constituant les molécules d'un polymère.

démixtion. *n.* Fractionnement d'un mélange de deux liquides par abaissement de la température au-dessous du point où ils ne sont plus miscibles.

densité optique. Logarithme décimal de la transmittance d'une solution.

densitométrie. *n.* Analyse quantitative qui se ramène à la détermination de la densité du mélange réactionnel.

désactivation. *n.* Retour d'un atome, d'une molécule ou d'un noyau à l'état fondamental par émission d'un photon.

détergent. *n.* Substance rendant possible le passage des graisses en solution, donc le lavage. Les particules graisseuses sont entourées de molécules du détergent; c'est l'édifice ainsi constitué qui passe dans la solution.

détergent amphotère. Molécule de détergent dont la partie hydrophile est à la fois acide (anionique) et basique (cationique).

détergent anionique. Molécule de détergent dont la partie hydrophile est capable de se transformer en anion grâce à des fonctions du type —COOH, $—SO_3H$.

détergent cationique. Molécule de détergent dont la partie hydrophile est un cation ou peut se transformer en cation. *Ex. :* les sels d'ammonium quaternaires.

détergent non ionique. Molécule de détergent dont la partie hydrophile n'est pas susceptible d'ionisation.

diagramme des phases. Pour un corps pur, c'est un diagramme construit dans le système de coordonnées pression-température; il indique les domaines où les différents états du corps pur sont stables (variétés allotropiques du solide, liquide, vapeur).

diazoalcane. *n.* Molécule de formule développée :

$$\begin{matrix} R \\ & C = N_2 \\ R' \end{matrix}$$

diène. *n.* Hydrocarbure insaturé dont la molécule comprend deux liaisons éthyléniques. *Ex. :* le butadiène $CH_2{=}CH\text{—}CH{=}CH_2$.

diol. *n.* Molécule possédant deux groupements fonctionnels alcool (—OH).

dismutation. *n.* Réaction chimique dans laquelle un élément subit à la fois une réduction et une oxydation.

dispositif thermostatique. Dispositif assurant la constance de la température au cours d'une réaction.

doublet électronique. Paire d'électrons d'un même atome ayant les mêmes nombres quantiques, sauf leur spin qui est opposé. Ce doublet peut, soit appartenir en propre à l'atome (doublet non liant), soit servir à lier cet atome à son voisin (liaison covalente).

dowtherm. *n.* Liquide qui permet des échanges calorifiques à haute température. *Ex. :* le sodium liquide.

E

eau désionisée. Eau naturelle débarrassée de ses ions par deux passages successifs sur des résines échangeuses d'ions, l'une acide (elle remplace les cations par des ions H_3O^+), l'autre basique (elle remplace les anions par des ions OH^-).

eau distillée. Eau plus pure que les eaux naturelles et que l'on obtient par distillation. On effectue parfois plusieurs distillations successives en mélangeant, pour la première, l'eau de départ avec une substance oxydante qui la débarrasse des produits organiques.

eau régale. Liquide constitué d'un tiers d'acide nitrique concentré et de deux tiers d'acide chlorhydrique concentré. L'eau régale a la propriété de dissoudre les métaux nobles comme l'or et le platine.

ébullioscopie. *n.* Étude de la température d'ébullition commençante d'une solution.

E.D.T.A. Éthylène diamine tétracétate. Ligand ayant la possibilité de fournir six doublets électroniques à un ion métallique.

effet bathochrome. Déplacement des longueurs d'onde d'absorption ultraviolette des transitions électroniques vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible.

effet hypsochrome. Déplacement des longueurs d'onde d'absorption des transitions électroniques vers les courtes longueurs d'onde.

effluent. *n.* Flux de liquide ou de gaz qui sort d'un réacteur.

élastomère. *n.* Polymère naturel ou de synthèse ayant des propriétés d'élasticité.

électro-analyse. Analyse quantitative utilisant une méthode électrochimique.

électro-attracteur. *n.* Se dit d'un atome ou d'un substituant attirant à lui le doublet électronique qui le lie au squelette carboné; la liaison se trouve ainsi polarisée.

électrochimie. *n.* Étude des phénomènes chimiques qui s'accompagnent de production ou de consommation d'énergie électrique.

électrode au calomel. Électrode constituée de la chaîne de conducteurs suivante :

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \text{ (solide)} \mid K^+ + Cl^-$$

Son bilan est le suivant :

$$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$$

(électrode de référence usuelle).

électrode à hydrogène. Électrode constituée d'une plaque de platine plongeant dans une solution acide et sur laquelle barbote de l'hydrogène gazeux. Il se produit, au contact de cette électrode, l'oxydoréduction de l'élément hydrogène suivant le schéma :

$$\tfrac{1}{2}H_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e^-.$$

électrode à quinhydrone. Électrode constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution contenant le couple redox quinone-hydroquinone. Son bilan est le suivant :

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_6O_2.$$

électrolyse. *n.* Ensemble des phénomènes physicochimiques produits au cours du passage d'un courant électrique dans une solution conductrice (électrolyte).

électron ou **négaton.** *n.* Particule fondamentale dont la masse est de $9 \cdot 10^{-31}$ kg et dont la charge électrique est négative ($e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ coulomb). Les électrons qui gravitent autour des noyaux atomiques sont responsables des liaisons entre les atomes. Dans les métaux, leur migration constitue le courant électrique.

électrophorèse. *n.* Migration des *micelles* d'un *colloïde* sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène est utilisé comme technique d'analyse et comme procédé de purification des eaux.

électropositif. *adj.* Syn. de *réducteur.* Atome donneur d'électrons et qui se transforme alors en ion positif.

électrovalence. *n.* Pour un ion, nombre algébrique de ses charges élémentaires.

élément Weston. Pile qui sert d'étalon de force électromotrice; elle est constituée de la chaîne de conducteurs suivante :

⊖ Hg	Hg_2SO_4	$Cd^{2+}SO_4^{2-}$	$CdSO_4$	Hg, Cd ⊕
liquide	solide	solution	solide	solide

éluant. *n.* Phase liquide (ou gaz) qui sert à faire migrer les différents constituants d'un mélange lors d'une chromatographie.

émétine. *n.* Composé naturel extrait de la racine d'ipéca, utilisé pour traiter la dysenterie amibienne ou comme vomitif.

endothermique. *adj.* Se dit d'une réaction pendant laquelle le système chimique reçoit de la chaleur du milieu extérieur.

énergie d'activation. Quantité minimum d'énergie que doit recevoir une molécule pour pouvoir entrer en réaction.

énergie ionisante. Énergie nécessaire à l'arrachement d'électrons à un atome ou à une molécule.

énergie de résonance. Énergie de stabilisation des molécules qui comportent des électrons délocalisés.

enthalpie. *n.* Fonction d'état thermodynamique (symbolisée par H). Elle est définie, pour un système fluide, par la somme de l'énergie interne U et de la fonction d'état PV (produit du volume par la pression) :

$$H = U + PV.$$

Lorsqu'une réaction chimique a lieu à pression constante, la variation d'enthalpie représente la quantité de chaleur fournie au système par le milieu extérieur.

entropie. *n.* Fonction d'état thermodynamique (symbolisée par S). La différentielle de l'entropie est de la forme : $\partial S = \partial Q/T$, ∂Q étant la quantité de chaleur reçue par le système pendant une transformation infinitésimale, T étant la température thermodynamique du système. La fonction entropie caractérise le désordre du système étudié.

enzyme. *n.* Molécule organique, de grosse masse moléculaire, qui sert de catalyseur dans des réactions chimiques.

E.P.D.M. Sigle pour Ethylene-Propylene-Diene-Modified. Matière plastique obtenue par copolymérisation de l'éthylène, du propène et du butadiène. Ce dernier produit permet à la macromolécule de

posséder des doubles liaisons et donc d'être vulcanisable.

époxyde. *n.* Molécule dans laquelle on trouve un cycle constitué d'atomes de carbone et d'un atome d'oxygène :

```
>C——C<
  \  /
   O
```

équation stœchiométrique. Équation symbolisant le bilan d'une réaction chimique. Au premier membre apparaissent les symboles des molécules des substances de départ ; au second ceux des molécules des produits. Chaque symbole est précédé d'un coefficient stœchiométrique qui indique le nombre de molécules de chaque espèce qui entrent en réaction ou celui des molécules produites.

équilibre chimique. Réaction dans laquelle les produits de départ ne disparaissent pas complètement. En fait il ne s'agit que d'équilibre statistique, la composition du mélange restant fixe. Cependant, des molécules de réactifs continuent à disparaître mais cette disparition est exactement compensée par l'apparition du même nombre de molécules par réaction des corps de l'état final.

erlenmeyer. *n.* Fiole de verre de forme tronconique.

érythromycine. *n.* Antibiotique extrait des cultures de *Streptomyces erythreus* et actif contre les Bactéries Gram positives.

essence absolue. Solution d'essence concrète dans l'éthanol.

essence concrète. Produit solide obtenu par traitement de végétaux par un solvant approprié puis évaporation du solvant.

ester. *n.* Résultat de l'action d'un acide carboxylique (R—COOH) sur un alcool (R'—OH). La formule de l'ester est R—CO—O—R'.

état cholestérique. État organisé dans une phase liquide (cristaux liquides). Dans cet état, les molécules à longue chaîne sont disposées parallèlement dans une série de plans parallèles et équidistants ; d'un plan à l'autre, l'orientation des chaînes tourne d'un angle caractéristique.

état excité. Pour une molécule ou un atome, état d'énergie non minimum. La molécule (ou l'atome) peut revenir à l'état fondamental en émettant un photon.

état fondamental. État d'énergie minimum pour un atome ou une molécule isolés.

état natif. Un élément que l'on trouve dans la nature à l'état de corps pur est à *l'état natif. Ex. :* soufre, argent, or.

état nématique. État organisé dans une phase liquide (cristaux liquides). Dans cet état, les centres de masse de molécules à longue chaîne sont répartis au hasard comme dans un liquide ordinaire, mais toutes les chaînes sont parallèles.

état singulet. État énergétique d'un atome (ou d'une molécule) qui ne se décompose pas en plusieurs niveaux énergétiques quand on fait agir un champ magnétique. Le spin doit être nul.

état smectique. État organisé dans une phase liquide (cristaux liquides) et dans lequel les molécules à longue chaîne ont leurs centres de masse distribués au hasard dans une série de plans parallèles et équidistants ; toutes les chaînes sont orientées parallèlement.

état standard. État choisi conventionnellement comme référence pour les différentes espèces chimiques. On fixe la température, la pression, la variété allotropique (pour les cristaux).

état triplet. État énergétique d'un atome (ou d'une molécule) qui se décompose en trois niveaux énergétiques sous l'action d'un champ magnétique car le spin est 1.

eutectique. *n.* Mélange liquide qui cristallise comme un corps pur à température constante mais en laissant déposer deux phases solides distinctes.

évaporateur. *n.* Appareil dans lequel on chauffe une solution pour faire évaporer le solvant afin de la concentrer ou, en poussant l'opération jusqu'au bout, de récupérer les solutés.

exothermique. *adj.* Se dit d'une réaction pendant laquelle le système chimique fournit de la chaleur au milieu extérieur.

F

ferrochrome. *n.* Alliage de fer et de chrome, avec des impuretés de carbone, qui sert en sidérurgie pour fabriquer les aciers au chrome.

filtre électrostatique. Appareil destiné à éliminer les particules solides des fumées. La fumée traverse une zone où règne un champ électrostatique ; les particules solides viennent s'accumuler sur une des électrodes.

filtre-presse. *n.* Type de filtre dans lequel le mélange liquide-solide est comprimé entre deux plateaux recouverts d'une toile filtrante ; le solvant s'écoule et il reste entre les plateaux la substance solide.

fission. *n.* Explosion d'un noyau lourd sous l'impact d'un neutron. Le noyau éclate en plusieurs morceaux, deux en général.

flottation. *n.* Procédé d'enrichissement de certains minerais. Réduit en poudre, le minerai est entraîné par une solution aqueuse ; la partie intéressante flotte en surface, incorporée à une mousse ; la gangue forme des boues qui restent au fond des bacs.

fluide caloporteur. Substance fluide (gaz ou liquide) utilisée pour réaliser des échanges et des transports d'énergie calorifique.

fluorescence. *n.* Émission de lumière monochromatique par une substance ayant été irradiée. Ce phénomène cesse en même temps que l'excitation, contrairement à la phosphorescence.

fonction. *n.* Ensemble de composés organiques possédant des propriétés chimiques voisines et dont la formule développée comporte le même groupement caractéristique, appelé *groupement fonctionnel.*

fonction d'onde. Voir *orbitale.*

forces de London. Type de forces de Van der Waals qui s'exercent entre des molécules non polaires. Elles sont dues au mouvement des électrons dans les molécules, tel qu'à un instant donné une molécule quelconque peut être assimilée à un dipôle, même si la moyenne temporelle du moment dipolaire est nulle.

forces de Van der Waals. Forces de faible énergie qui se manifestent entre des molécules. Ce sont des interactions électriques du type dipôle-dipôle.

forme énolique. Forme tautomère des aldéhydes et des cétones résultant du déplacement d'un atome d'hydrogène du carbone vers l'oxygène. *Ex. :*

CH_3 — CHO (éthanal), CH_2 = CHOH (énol).

formes α et β des glucides. Les deux formes cycliques que peut prendre la molécule d'un glucide, et notamment d'un hexose, et qui correspondent à des pouvoirs rotatoires différents.

formule brute. Représentation d'une molécule faisant apparaître uniquement les symboles des atomes constituants affectés, en indice, du nombre de fois que l'on trouve chaque atome dans la molécule. Cette formule ne représente pas les liens des atomes entre eux.

formule développée. Représentation d'une molécule faisant apparaître la façon dont les atomes constituants sont liés entre eux.

four à bassin. Four à réverbère dans lequel on fond le verre ; il comporte un creuset unique de très grande dimension.

four à creusets. Four contenant des creusets, c'est-à-dire des récipients en matière réfractaire dans lesquels on fond une substance.

four à moufles. Four contenant des moufles, c'est-à-dire des récipients en terre réfractaire qui évitent aux substances que l'on chauffe le contact de la flamme.

four à pots. Syn. de *four à creusets.*

four à réverbère. Four dans lequel les matières à traiter sont chauffées indirectement par l'intermédiaire d'une voûte en briques réfractaires portée à haute température grâce à la combustion d'un gaz.

fréon. *n.* Mélange de dérivés fluorochlorés du méthane utilisé comme liquide réfrigérant dans les réfrigérateurs.

fréquence de bending. Fréquence d'absorption infrarouge d'une molécule polyatomique due à la vibration de l'angle entre deux liaisons.

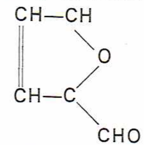
fréquence de rocking. Fréquence d'absorption infrarouge d'une molécule polyatomique due à une déformation dissymétrique (*rocking* = balancement) de cette molécule.

fréquence de stretching. Fréquence d'absorption infrarouge due à la vibration de la longueur d'une liaison chimique.

frittage. *n.* Opération consistant à obtenir un solide compact à partir d'une poudre. On fait agir à la fois la température et la pression de manière que les grains de la poudre se soudent entre eux.

fumée. *n.* Mélange hétérogène solide-gaz.

furfurol. *n.* Molécule de formule développée



Le furfurol sert à la fabrication de certaines matières plastiques.

fusion. *n.* Passage d'une substance de l'état solide à l'état liquide.

G-H-I

galvanoplastie. *n.* Procédé électrochimique permettant de déposer sur un bloc métallique une couche d'un autre métal.

gas plant. Appareil destiné à séparer les produits les plus légers obtenus à partir du pétrole brut en fractions plus homogènes.

gaz à l'eau. Gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, obtenu par oxydation du charbon par l'eau.

gaz hilarant. Oxyde de diazote, N_2O ; à faible dose, il a des propriétés euphorisantes ; à plus forte dose, il est utilisé comme anesthésique.

gaz naturel. Gaz contenu dans certaines roches poreuses et que l'on exploite comme source d'énergie. Il est constitué essentiellement d'alcanes légers.

gaz parfait. Modèle de fluide dont les caractéristiques sont liées par la relation $PV = nRT$ (P pression, V volume du système, n nombre de moles, T température thermodynamique, R constante universelle dont la valeur est 8,32 J · K^{-1}). Sous faible pression, les gaz réels peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

gaz pauvre. Gaz obtenu à partir de la houille par chauffage en présence d'air ; il contient CO et N_2.

gaz de queue. Résidu gazeux obtenu à la sortie d'un réacteur industriel après que l'on ait soutiré les produits intéressants. Ce mélange est en général recyclé, c'est-à-dire réintroduit à l'entrée du réacteur.

getter. *n.* Substance chimique utilisée pour parfaire le vide dans les tubes électroniques; elle doit réagir avec les constituants du gaz résiduel (habituellement l'air). On utilise surtout des alliages de magnésium avec les métaux alcalino-terreux.

glucides. *n.* Composés organiques dont la formule brute peut être formellement considérée comme l'union d'un certain nombre d'atomes de carbone et de molécules d'eau (voir *hydrates de carbone*). *Ex.* : le glucose $C_6H_{12}O_6$ (6C + $6H_2O$).

glycérol ou **glycérine.** *n.* C'est le propane triol :

$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$.

glycol. *n.* Nom vulgaire de l'éthane diol, le plus simple des diols :

$CH_2OH—CH_2OH$.

goudron de houille. Mélange liquide visqueux que l'on obtient comme sous-produit dans la préparation du gaz d'éclairage à partir de la houille.

Gram (méthode de coloration de). Procédé de coloration des microbes dû au médecin danois Gram, qui permet de distinguer deux types de germes : ceux qui prennent la coloration (Gram positifs) et ceux qui ne la prennent pas (Gram négatifs).

grignard. *n.* Récipient clos dans lequel on effectue une opération chimique à chaud mais à des pressions voisines de la pression atmosphérique.

grillage. *n.* Opération qui consiste à chauffer un minerai à l'air. On transforme ainsi, *par ex.*, les minerais sulfurés en oxydes.

groupe amino. Groupement fonctionnel des amines : $—NH_2$ pour les amines primaires, —NH— pour les amines secondaires, >N— pour les amines tertiaires.

groupe chromophore. Groupement fonctionnel possédant plusieurs paires d'électrons π délocalisés et absorbant des longueurs d'onde visibles; la substance est alors colorée.

groupes auxochromes. Substituants qui rendent plus foncée la teinte d'un colorant en augmentant le nombre d'électrons délocalisés de la molécule. *Ex.* : groupe amino, groupement hydroxyle.

halogénation. *n.* Fixation d'une molécule d'halogène sur une molécule insaturée.

halogènes. *n.* Famille d'éléments situés dans la colonne 17 de la classification périodique. Ils se caractérisent par une couche électronique externe comportant 7 électrons. Ce sont des oxydants puissants. Cette famille comprend par ordre de numéros atomiques croissants : le fluor F, le chlore Cl, le brome Br et l'iode I.

héroïne. *n.* Alcaloïde obtenu par acétylation de la morphine. Substance hallucinogène redoutable.

hétéroatome. *n.* Tout atome d'une molécule organique, excepté celui de carbone et celui d'hydrogène, est appelé hétéroatome.

hormones. *n.* Substances qui règlent le fonctionnement de certains organes des êtres vivants. Déversées dans le sang par les éléments producteurs (glandes endocrines), elles servent alors de messagers chimiques qui apportent l'information aux organes destinataires.

huile multigrade. Lubrifiant liquide dont la viscosité varie peu avec la température.

huiles essentielles. Huiles d'origine végétale utilisées en pharmacie et en parfumerie, obtenues par distillation.

huiles de Fusel. Mélange d'alcools, plus lourds que l'éthanol, que l'on obtient en fin de distillation des produits de la fermentation alcoolique.

hydrates de carbone. Ancien nom des sucres, ou *glucides.*

hydrocarbures aromatiques. Famille d'hydrocarbures dérivés du benzène et comportant au moins un noyau benzénique.

hydrocarbures insaturés. Composés organiques formés uniquement de carbone et d'hydrogène, et dont la molécule comporte une ou plusieurs liaisons multiples, soit liaison éthylénique (double liaison), soit liaison acétylénique (triple liaison). Ces molécules se caractérisent par leurs propriétés d'addition.

hydrocarbures naphténiques. Syn. de *cyclanes.*

hydrocarbures oléfiniques. Syn. d'*alcènes.*

hydrocarbures paraffiniques. Syn. d'*alcanes* et d'*hydrocarbures saturés.*

hydrocarbures saturés. *Voir alcanes.*

hydrocracking. *n.* ou **cracking hydrogénant.** Opération de cracking qui s'effectue en présence d'hydrogène et conduit uniquement à des alcanes.

hydrofinishing. *n.* Opération d'hydrogénation des huiles en fin de préparation de manière à saturer les doubles liaisons.

hydrolyse. *n.* Réaction d'une molécule ou d'un ion avec une molécule d'eau, au cours de laquelle une liaison de la molécule d'eau se trouve rompue.

hydroquinone. *n.* Paradiphénol. Formule développée :

HO—⟨benzène⟩—OH

hydrotraitement. *n.* Traitement des produits pétroliers par l'hydrogène destiné à les débarrasser des hétéroatomes gênants.

hypnotique. *n.* Substance chimique capable de provoquer un sommeil artificiel.

hypothèse d'Avogadro. Hypothèse selon laquelle des volumes égaux de différents gaz, mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent un même nombre de moles.

image latente. Résultat de l'exposition d'un film photographique. L'image est invisible à l'œil; elle est constituée d'atomes d'argent obtenus par réduction des ions.

imidazol. *n.* Cycle à cinq atomes comportant deux atomes d'azote. Il possède, grâce à ses électrons π délocalisés, un caractère aromatique.

(formule : cycle C, N, C, N–H, C)

indanthrones. *n.* Colorants dérivés de l'indane.

indicateur de pH. Substance qui change de couleur avec le pH et permet donc une détermination de celui-ci.

indice de cétane. Caractéristique d'un carburant diesel, analogue à l'indice d'octane pour un carburant de moteur à explosion, mais défini à partir du cétane ($C_{16}H_{34}$, isomère à chaîne droite).

indice d'octane. Échelle empirique caractérisant le pouvoir antidétonant d'un carburant. C'est le pourcentage de triméthyl-2,2,4 pentane, présent dans un mélange de cet alcane avec l'heptane normal qui a les mêmes performances que le carburant étudié.

indice de saponification. Nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour saponifier 1 gramme d'un ester.

indigo. *n.* Substance colorante bleu foncé.

inhibiteur de corrosion. Composé que l'on incorpore à une solution pour éviter la corrosion du récipient qui la contient.

ion. *n.* Édifice chimique non neutre, c'est-à-dire porteur d'une charge électrique. Ce peut être soit un atome ayant perdu ou gagné un ou plusieurs électrons (Cl^-, S^{2-}, Cu^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}...), soit un édifice polyatomique (SO_4^{2-}, NH_4^+...). Les ions existent dans certains cristaux et dans des solutions.

ion carbonium. Encore appelé *carbocation*, c'est un ion dans lequel la charge positive est portée par un atome de carbone qui ne comporte ainsi que trois substituants et un site quantique vide. Ces ions carbonium sont des acides de Lewis très réactifs.

ionique. *adj.* 1° Qui contient des ions. 2° Qui possède les propriétés des ions.

isomères. *n.* et *adj.* Molécules dont les formules brutes sont identiques. Deux molécules isomères ne diffèrent que par l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres. De plus, deux isomères doivent pouvoir être séparés.

isomérie cis-trans. Type d'isomérie géométrique propre aux alcènes : deux substituants —A et —B des carbones de la double liaison se trouvent du même côté (isomère cis) ou du côté opposé (isomère trans) de la double liaison.

A, B : >C=C< cis — A, B : >C=C< trans

isomérisation. *n.* Réaction chimique au cours de laquelle une molécule est transformée en une molécule isomère.

isomorphe. *adj.* Se dit de deux composés solides dont les cristaux ont la même structure.

isotactique. *adj.* Se dit d'un polymère obtenu par catalyse d'un complexe de coordination et dont la macromolécule possède une structure ordonnée.

isotope. *n.* et *adj.* Deux atomes sont isotopes s'ils correspondent au même élément (on les place alors dans la même case de la classification périodique). Ils ont donc même nuage électronique; leur noyau possède le même nombre de protons. Ils ne diffèrent que par le nombre de neutrons de leur noyau.

insuline. *n.* Protéine sécrétée par le pancréas et riche en cystine (acide aminé soufré). Elle intervient dans le métabolisme des sucres.

L-M

lactone. *n.* Ester cyclique résultant de l'estérification interne d'un acide alcool.

lanthanides. *n.* ou **terres rares.** Famille de 14 éléments, voisins du lanthane. Ils se caractérisent par la présence d'un seul électron dans la sous-couche 5*d* et par une sous-couche électronique 4*f* incomplètement remplie.

laudanum. *n.* Teinture d'opium utilisée habituellement par application externe.

leucodérivé. *n.* Molécule incolore obtenue par réduction d'un colorant.

liaison π. Liaison covalente dont le doublet électronique de liaison peut être décrit par une orbitale n'ayant pas d'axe de symétrie de révolution.

liaison σ. Liaison covalente dont le doublet électronique de liaison peut être décrit par une orbitale ayant une symétrie de révolution autour de l'axe qui joint les deux noyaux atomiques.

liaison covalente. *n.* Liaison forte entre deux atomes s'effectuant dans une direction bien précise (liaison directive). Elle résulte de la mise en commun de deux électrons par les deux atomes.

liaison hétéropolaire. Type de liaison covalente dans laquelle le doublet électronique de liaison est fourni en totalité par l'un des atomes (atome donneur).

liaison ionique. Liaison forte, non directive, purement électrostatique, entre plusieurs ions.

liaison peptidique. Liaison entre deux acides aminés, obtenue par élimination d'une molécule d'eau entre la fonction acide de l'un et la fonction amine de l'autre. On obtient le groupement —C(=O)—NH—.

ligand. *n.* Mot anglais dont l'usage est admis et dont la traduction française est *coordinat.*

linters. *n.* Courtes fibres cellulosiques restant fixées sur les cotonniers après l'égrenage.

lipides. *n.* Substances chimiques qui résultent de l'estérification des acides carboxyliques (acides gras) par le glycérol. Syn. *corps gras.*

liqueur de Fehling. Réactif permettant de caractériser les *aldéhydes.* On prépare la liqueur de Fehling par action de la soude sur une solution contenant des ions cuivriques et de l'acide tartrique. L'ion complexe formé entre l'ion cuivrique et les ions tartrates est réduit par l'aldéhyde.

L.S.D. Diéthyl-amine de l'acide lysergique; substance hallucinogène très dangereuse.

lit catalytique fluide. Procédé dans lequel le catalyseur solide est utilisé en suspension dans le gaz qu'il traite. La séparation en fin de réaction est effectuée par un cyclone.

lit catalytique mobile. Dispositif permettant de renouveler la charge de catalyseur d'un réacteur sans arrêter son fonctionnement. Le catalyseur circule dans le réacteur et est évacué de manière continue.

lit fixe de catalyseur. Garnissage fixe de catalyseur dans un réacteur. Lorsque l'on veut changer la charge de catalyseur, le réacteur doit être mis hors circuit.

loi de Beer-Lambert. Loi qui régit la densité optique d'une solution en précisant qu'elle est une fonction affine de la molarité de chaque constituant.

loi de Dulong et Petit. Loi empirique précisant que le produit de la chaleur massique d'un corps simple par sa masse moléculaire est toujours voisin de 6,4.

loi de Hess. Loi de la thermochimie, conséquence du premier principe de la thermodynamique : la chaleur d'une réaction est égale à la somme des chaleurs de formation des produits diminuée de la somme des chaleurs de réaction des réactants.

malonylurée. *n.* Voir *acide barbiturique.*

matte. *n.* Sulfure métallique très impur que l'on recueille après le premier traitement d'un minerai.

maturation chimique. Addition à une émulsion photographique des substances nécessaires à la sensibilisation du sel d'argent et à sa conservation.

maturation physique. Grossissement contrôlé des grains d'une émulsion photographique.

mésomérie. *n.* Déplacement des électrons d'une liaison π sous l'action de substituants ou de charges électriques dans une molécule ou un ion.

méta. *n.* Produit solide obtenu par polymérisation de l'éthanal (CH_3—CHO) et qui peut servir de combustible.

métabolites. *n.* Intermédiaires dans la suite des réactions qui aboutissent à l'assimilation des aliments par les tissus vivants.

métal *n.* Élément possédant un certain nombre de propriétés chimiques : conductivité à l'état solide et liquide, éclat du solide. Du point de vue chimique, ce sont des réducteurs. En fait, la séparation entre métal et non métal n'est pas nette; le caractère métallique apparaît peu à peu lorsqu'on se déplace de droite à gauche et de haut en bas dans le tableau de la classification périodique.

métaux alcalino-terreux. Famille d'éléments qui occupent la deuxième colonne du tableau périodique; ils possèdent deux électrons sur la couche extérieure, et la couche précédente est incomplète : calcium (Ca), strontium (Sr), baryum (Ba), radium (Ra). Métaux divalents et très réducteurs.

métaux alcalins. Famille d'éléments qui occupent la première colonne du tableau périodique : lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), césium (Cs), francium (Fr). Ils ne possèdent qu'un électron sur la couche périphérique; ils sont donc monovalents. Ce sont des réducteurs puissants.

métaux de transition. Ensemble des métaux qui occupent les colonnes 3 à 12 du tableau périodique; leur structure électronique se caractérise par le remplissage progressif des sous-couches électroniques *d.*

méthanal ou **formol.** *n.* Aldéhyde dérivé du méthane. Formule :

$$\mathrm{H_2C{=}O}$$

méthode des chambres de plomb. Ancien procédé de synthèse de l'acide sulfurique. L'oxydation du dioxyde de soufre est réalisée en phase gazeuse homogène, le catalyseur étant constitué d'oxydes d'azote.

méthode Solvay. Procédé de fabrication du carbonate de sodium en usage quasi exclusif de nos jours. L'opération fondamentale consiste à faire barboter du dioxyde de carbone dans une solution de saumure contenant de l'ammoniac. L'hydrogéno-carbonate de sodium précipite.

micelles. *n.* Amas de molécules plus ou moins solvatées qui restent en suspension stable au sein d'un liquide, formant ainsi un colloïde.

molalité. *n.* Dans une solution, la molalité d'un soluté est le nombre de moles de ce soluté contenues dans l'unité de masse du solvant.

molarité. *n.* Syn. de *concentration.* Nombre de moles de soluté contenues dans un litre de solution.

mole. *n.* Syn. à la fois des locutions : *atome-gramme molécule-gramme, ion-gramme.* Ensemble de N particules (atomes, molécules ou ions), N étant le nombre d'Avogadro.

molécule. *n.* Édifice chimique neutre, formé par l'association de plusieurs atomes. C'est la plus petite unité possible de chaque corps pur.

molécule acceptrice. Molécule possédant une lacune électronique et pouvant donc se lier à une autre molécule (ou à un ion) par liaison covalente, en acceptant un doublet électronique fourni par son partenaire.

molécule-gramme. Ensemble de N molécules d'un corps pur, N étant le nombre d'Avogadro.

molécule polaire. Molécule dans laquelle le barycentre des charges positives (noyaux) n'est pas confondu avec le barycentre des charges négatives (électrons). Ces molécules sont assimilables à des dipôles électriques.

moment dipolaire. Caractéristique des molécules polaires; produit de la somme des charges positives par la distance du barycentre des charges positives au barycentre des charges négatives.

mordançage. *n.* Application d'un mordant sur une fibre textile.

mordant. *n.* Substance chimique qui permet la teinture des fibres cellulosiques.

morphine. *n.* Principal alcaloïde (10 % en masse) contenu dans l'opium.

mutarotation. *n.* Évolution du pouvoir rotatoire spécifique d'une solution d'un glucide, obtenue à partir d'un seul isomère (soit forme α, soit forme β), résultant de l'équilibre entre les formes α et β qui se réalise peu à peu.

myrcène 1. Composé de la famille des terpènes; huile d'odeur agréable; formule :

$$\mathrm{CH_2{-}CH{-}\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3}$$

N-O

naphtènes. *n.* Syn. de *cyclanes.*

narcotique. *n.* Substance chimique provoquant engourdissement et somnolence.

négaton. *n.* Syn. d'*électron.*

néomycine. *n.* Antibiotique produit par un Champignon *(Actinomyces fradiae),* utilisé en dermatologie et pour traiter les affections intestinales.

neutron. *n.* Particule fondamentale dont la masse est voisine de celle du proton et dont la charge électrique est nulle. Élément constitutif des noyaux atomiques. Cette particule est instable; elle se décompose en un proton, un électron, un neutrino; période, 13 mn.

nicotine. *n.* Alcaloïde contenu dans les feuilles de tabac. Formule :

(cycle pyridinique N avec substituant COOH)

nitrile acrylique. Dérivé de l'éthylène, de formule : $CH_2{=}CH{-}CN$. Par polymérisation, on obtient différentes matières plastiques et notamment des fibres synthétiques.

nombre atomique. Syn. de *numéro atomique.*

nombre d'Avogadro. A l'isotope 16 de l'oxygène (son noyau comporte 8 protons et 8 neutrons) on attribue la masse atomique 16. Le nombre d'Avogadro est le nombre d'atomes d'oxygène contenu dans 16 grammes d'oxygène. Il vaut $6{,}023.10^{23}$.

nombre de masse. Nombre de nucléons d'un noyau atomique, donc également somme du nombre des protons et du nombre des neutrons de ce noyau.

nombres quantiques. Certaines grandeurs physiques ne sont pas susceptibles de variation continue. Elles prennent un certain nombre de valeurs bien précises. Chacune de ces valeurs est caractérisée par un nombre appelé nombre quantique. *Ex.:* 1) L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène est de la forme : $E = Eo/n$ (n nombre entier); 2) l'énergie d'un oscillateur harmonique est $E = h\ (v + \frac{1}{2})$; v est le nombre quantique de vibration, nombre entier positif.

non ionique. Dans lequel on ne peut reconnaître les propriétés des ions.

normalité acide. Nombre de moles de protons (ions H^+) pouvant être libérées par un litre d'une solution contenant un acide de Brönsted. On peut donner une définition symétrique de la *normalité basique :* nombre de moles de protons pouvant être captées par un litre de solution contenant une base de Brönsted.

normalité oxydante ou **réductrice.** Nombre de moles d'électrons pouvant être fixées par un litre d'une solution contenant un oxydant. Nombre de moles d'électrons pouvant être libérées par un litre d'une solution contenant un réducteur.

noyau atomique. Partie centrale des atomes, constituée d'un assemblage de protons et de neutrons. Dans le noyau est concentrée pratiquement toute la masse de l'atome. Les dimensions des noyaux sont de l'ordre de 10^{-15} m.

noyau benzénique. Groupement de six carbones formant un hexagone régulier. Les carbones sont liés entre eux d'une part par six liaisons σ mais ils mettent également en commun six électrons π qui sont délocalisés, c'est-à-dire que l'on ne peut pas attribuer les paires électroniques à un carbone en particulier.

nucléon. *n.* Particule lourde, constituant du noyau, soit proton, soit neutron.

numéro atomique ou **nombre atomique.** Nombre d'électrons d'un atome et donc également nombre de protons de son noyau.

Nylon 66. Macromolécule obtenue par polycondensation entre l'acide adipique :

$$(COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH)$$

et l'hexaméthylène diamine :

$$(NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2).$$

Utilisé pour faire des fibres synthétiques.

œstrogènes. *adj.* Qui précèdent et accompagnent le rut chez les femelles des mammifères.

oléfines. *n.* Syn. d'*alcènes.*

oléum. *n.* Mélange homogène liquide d'acide sulfurique et de trioxyde de soufre.

opium. *n.* Suc des capsules de pavot contenant de nombreux alcaloïdes.

orbitale *n.* ou **fonction d'onde.** Fonction mathématique des coordonnées de position d'une particule; la norme de cette fonction représente la probabilité de présence de la particule.

ordre d'une réaction. On dit qu'une réaction a un ordre si sa vitesse peut être représentée par une expression de la forme :

$$v = k\,[A]^a[B]^b.$$

[A], [B], etc., représentent les concentrations ou molarités des réactifs; *a* est l'ordre partiel par rapport au réactif A, etc. La somme des ordres partiels est appelée ordre total. Les ordres de réaction sont des nombres entiers petits, et exceptionnellement des nombres demi-entiers.

organomagnésien. *n.* Composé organométallique à base de magnésium. Il est obtenu par action du magnésium sur un halogénure d'alkyle au sein d'un solvant anhydre ayant les propriétés d'une base de Lewis, comme l'éther. Sa formule développée est de la forme R—Mg—X (R radical alkyle; X halogène).

osazone. *n.* Molécule résultant de l'action de deux molécules de phénylhydrazine sur le glucose (ou tout autre glucide); la fonction aldéhyde et la fonction alcool voisine agissent sur la phénylhydrazine.

oxime. *n.* Résultat de l'action de l'hydroxylamine (NH_2OH) sur les aldéhydes et les cétones. Formule développée :

$$\begin{matrix}R \\ & \rangle C=NOH \\ R'\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}R \\ & \rangle C=NOH \\ H\end{matrix}$$

oxydant. *n.* En solution, substance pouvant capter des électrons.

oxydoréductimétrie. *n.* Détermination de la normalité d'un oxydant (ou d'un réducteur) présent dans une solution.

ozoniseur. *n.* Appareil permettant la préparation d'ozone (O_3) et l'action de ce composé sur une autre substance.

P

papavérine. *n.* Un des alcaloïdes de l'opium; formule brute : $C_{20}H_{21}NO_4$; utilisé en thérapeutique comme hypotenseur et vasodilatateur.

papier indicateur. Ruban de papier imprégné d'un indicateur de pH, permettant une détermination rapide mais grossière du pH d'une solution. On dépose une goutte de solution sur le papier et on examine la couleur de la tache, en la comparant à une échelle colorimétrique de référence.

paraffine. *n.* Syn. d'*alcanes* et d'*hydrocarbures saturés.*

paraison. *n.* 1° Opération qui consiste à tourner une masse de verre pâteux à l'extrémité de la canne de soufflage pour l'égaliser. 2° Masse de verre en fusion utilisée lors de l'opération précédente.

parathion. *n.* Thiophosphate de paranitrophényle et de diéthyle; utilisé comme insecticide; très toxique.

$$S{=}P\begin{cases}O{-}C_2H_5 \\ O{-}C_2H_5 \\ O{-}C_6H_4{-}NO_2\end{cases}$$

passivation. *n.* Opération chimique au terme de laquelle un métal ne peut plus subir d'oxydation.

passivation anodique. Traitement d'un métal, qui consiste à le recouvrir d'une couche d'oxyde le protégeant de la corrosion.

pénicilline. *n.* Antibiotique produit par un Champignon *(Penicillium notatum)* actif sur les Bactéries Gram positives (streptocoques, staphylocoques,...).

peroxyde. *n.* Composé qui contient deux atomes d'oxygène liés entre eux par une liaison covalente. C'est soit un composé ionique contenant l'ion peroxyde O_2^{2-} (−O—O−), soit une molécule contenant ce groupement; *ex. :* l'eau oxygénée

$$H_2O_2(H{-}O{-}O{-}H).$$

pesticide. *n.* Produit chimique utilisé pour débarrasser les cultures de leurs parasites.

pH. Caractéristique de l'acidité d'une solution. Pour les solutions aqueuses c'est le cologarithme décimal de la molarité des ions H_3O^+.

pétrochimie. *n.* Ensemble des procédés chimiques utilisant le pétrole brut comme matière première.

phase. *n.* Partie homogène d'un système chimique.

phénol. *n.* Alcool aromatique. Molécule possédant un groupement hydroxyle OH fixé sur un noyau aromatique.

phénylhydrazine. *n.* Molécule de formule $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$; réactif caractéristique des aldéhydes et des cétones; on obtient des dérivés cristallisés (phénylhydrazone) permettant de distinguer l'aldéhyde ou la cétone de départ.

phlogistique. *n.* Substance hypothétique que l'on supposait s'échapper des produits en combustion (principe du feu des alchimistes). Notion périmée.

phosphorescence. *n.* Émission de lumière visible monochromatique par une substance préalablement irradiée. Contrairement à la fluorescence, ce phénomène se prolonge, parfois longtemps (plusieurs heures), après la fin de l'irradiation.

photochimie. *n.* Étude de l'effet des radiations électromagnétiques dans le visible ou l'ultraviolet sur le déroulement des réactions chimiques.

pierre philosophale. Objet mythique dont la possession était supposée nécessaire par les alchimistes, pour transformer en or les métaux vils, comme le plomb.

pile. *n.* Appareil produisant de l'énergie électrique.

pile à combustible. Pile électrochimique dont la réaction productrice d'énergie est une réaction de combustion.

pile électrochimique. Voir *pile galvanique.*

pile-étalon. Pile électrochimique qui délivre une tension bien reproductible et qui sert d'étalon de force électromotrice. On utilise d'habitude l'élément Weston.

pile galvanique ou **pile électrochimique.** Pile qui produit de l'énergie électrique à partir de l'énergie fournie lors d'une réaction chimique qui est une réaction d'oxydoréduction.

plomb tétraéthyle. Composé organométallique de formule brute $Pb(C_2H_5)_4$. L'atome de plomb est lié tétraédriquement aux quatre radicaux éthyle. Cette substance est ajoutée aux carburants dont elle augmente l'indice d'octane, c'est-à-dire le pouvoir antidétonant.

point critique. Limite, pour les températures et pressions élevées, de la courbe d'ébullition d'un corps pur. A pression supérieure à la pression du point critique, il n'existe plus qu'un seul état fluide; on ne peut distinguer liquide et gaz.

point éclair. Température d'inflammation pour un carburant liquide.

point d'équivalence. Au cours d'un dosage (acidimétrie, alcalimétrie, oxydoréductimétrie, complexométrie), point de la courbe indicatrice qui signale la fin du dosage, c'est-à-dire l'instant où le produit que l'on dose est entièrement consommé.

point de fumée. Caractérise la quantité de résidu solide (fumée) que produit un carburant lors de sa combustion.

point isoélectrique. pH pour lequel un acide aminé est en majorité sous forme de molécules. La quantité d'ions est donc minimale et la conductibilité de la solution également.

point triple. Dans le diagramme des phases d'un corps pur, point de concours de trois courbes représentant les équilibres entre deux phases. Au point triple, trois phases sont en équilibre.

polarisation. *n.* Phénomène qui amène la chute de la force électromotrice d'une pile électrochimique par modification de la nature de l'une de ses électrodes.

polarographie. *n.* Technique électrochimique d'analyse permettant de titrer la teneur des solutions en cations métalliques. Elle consiste à établir une courbe intensité-potentiel; la cathode de la cellule électrochimique est constituée par une goutte de mercure qui se renouvelle périodiquement.

polyaddition. *n.* Action de molécules semblables qui s'additionnent les unes sur les autres pour former une macromolécule.

polymère. *n.* Corps dont la molécule est formée par addition de plusieurs molécules d'un autre corps.

polymère monodispersé. Polymère dans lequel le nombre de molécules de monomère constituant les macromolécules ne varie pratiquement pas de l'une à l'autre.

polymère réticulé. Polymère qui contient des macromolécules comportant des ramifications nombreuses.

polymère vivant. Polymère obtenu dans des conditions où les réactions de rupture de chaîne sont pratiquement impossibles.

polymérisation. *n.* Réaction au cours de laquelle plusieurs molécules semblables (nécessairement insaturées) s'additionnent les unes aux autres pour former une molécule de plus grande masse moléculaire. Si le nombre de molécules composantes est très grand, on obtient une macromolécule.

polymérisation anionique. Polymérisation qui s'effectue grâce à un carbanion comme intermédiaire de réaction.

polymérisation cationique. Polymérisation qui s'effectue avec un carbocation comme intermédiaire de réaction.

polymérisation par complexe de coordination. Polymérisation qui s'effectue en présence de catalyseurs qui sont des complexes des métaux de transition.

polymérisation en émulsion. Polymérisation qui s'effectue à partir de réactifs se trouvant sous forme de gouttelettes au sein d'une solution, en général aqueuse.

polymérisation en masse. Polymérisation qui s'effectue en l'absence de solvant.

polymérisation radicalaire. Polymérisation qui s'effectue grâce à un radical comme intermédiaire de réaction.

polymérisation en suspension. Polymérisation qui s'effectue à partir de réactifs formant des micelles en suspension dans une solution, en général aqueuse.

pot catalytique. Technique proposée pour diminuer la pollution due aux moteurs à explosion. Les gaz partiellement brûlés traversent une couche de catalyseur au contact de laquelle s'effectue une oxydation complète qui les débarrasse des produits dangereux, notamment l'oxyde de carbone.

potentiel chimique. Le potentiel chimique d'un constituant dans une phase est l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant.

pouvoir adsorbant. Pouvoir de certaines substances solides de fixer des molécules à leur surface.

pouvoir calorifique. Quantité de chaleur produite par la combustion d'une mole (ou d'un kilogramme) d'un corps composé.

précipité. *n.* Phase solide apparaissant dans une solution au cours d'une réaction.

pression de vapeur Reid. Pression de vapeur d'un carburant mesurée à une température de référence, 37,8 °C.

principe d'exclusion de Pauli. Postulat selon lequel la *fonction d'onde* des électrons atomiques change de signe quand on permute les caractéristiques de deux électrons. Une de ses conséquences essentielles est que deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

principe de Franck Condon. Hypothèse qui prévoit que lors du passage d'une molécule de l'état fondamental à un état excité, la transformation étant très rapide, les noyaux, très lourds, ne subissent aucun déplacement.

principe d'incertitude. Postulat de la mécanique quantique, dont l'une des conséquences est la suivante : lorsqu'on désire effectuer les mesures de deux grandeurs, appelées grandeurs liées, le produit des erreurs absolues commises est supérieur à $h/2\pi$ (h *constante de Planck*) ; autrement dit, on ne peut simultanément améliorer à l'infini la précision des mesures de ces deux grandeurs. (*Ex.* de grandeurs liées : position et vitesse d'une particule.)

procédé Airlift. Procédé de régénération d'un catalyseur de cracking utilisant un lit catalytique fluide. Après évacuation du catalyseur, celui-ci est débarrassé du coke qui le souille, puis recyclé.

procédé Bayer. Procédé de préparation de l'alumine nécessaire à l'élaboration de l'aluminium. On traite la bauxite par une solution de soude ; l'alumine passe en solution, contrairement aux oxydes de fer et à la silice.

procédé Bergius. Procédé permettant d'effectuer la synthèse des alcanes pouvant servir de carburant par hydrogénation du charbon.

procédé Bessemer. Procédé d'élaboration de l'acier à partir de la fonte. La fonte liquide est placée dans un convertisseur dont le revêtement intérieur est acide (à base de silice) ; on souffle de l'air à travers la fonte par le fond de l'appareil.

procédé Claus. Procédé de fabrication du soufre à partir du sulfure d'hydrogène (H_2S), mis au point pour exploiter le gaz de Lacq.

procédé de contact. Procédé de synthèse de l'acide sulfurique. On réalise l'oxydation du dioxyde de soufre par l'air, le catalyseur étant un solide (V_2O_5 est le plus utilisé).

procédé Deacon. Procédé de préparation du chlore à partir du chlorure d'hydrogène par oxydation par l'oxygène.

procédé Dow. Procédé de synthèse du bromure d'éthyle à partir de l'éthane et du bromure d'hydrogène par irradiation du milieu réactionnel.

procédé Frasch. Procédé d'extraction du soufre natif, qui consiste à le liquéfier *in situ* et à le remonter par pompage à la surface.

procédé Kaldo. Procédé moderne d'élaboration de l'acier. Il dérive du procédé L.D. ; l'oxydation de la fonte est réalisée par l'oxygène ; le convertisseur tourne autour de son axe.

procédé L.D. Procédé moderne d'élaboration de l'acier, dérivé du procédé Bessemer. On souffle de l'oxygène pur à la surface de la fonte liquide contenue dans le convertisseur.

procédé Mérox. Procédé de désulfurisation des produits pétroliers consistant à transformer les thiols en disulfures par oxydation, puis dissolution sélective de ces derniers.

procédé Mond. Procédé d'élaboration du nickel, fondé sur la grande affinité de ce métal pour l'oxyde de carbone. Le traitement par ce gaz permet de séparer le nickel de ses impuretés (surtout du cuivre). On régénère ensuite le nickel en décomposant le nickel tétracarbonyle formé.

procédé Thomas. Procédé d'élaboration de l'acier à partir de la fonte. Dérivé du procédé Bessemer ; le remplacement du garnissage acide du convertisseur par un garnissage basique permet l'élimination du phosphore.

produits de fission. Noyaux de nombre de masse moyen (compris entre 72 et 162 pour la fission de l'uranium), obtenus par fission d'un noyau lourd.

progestatifs. *n.* Hormones femelles nécessaires à la nidification de l'œuf fécondé.

propergol. *n.* Ensemble d'un combustible et d'un comburant utilisé pour la propulsion des fusées.

propriétés antigrippantes. Propriétés de certains solides comme le graphite qui, possédant un petit coefficient de frottement, sont capables de servir de contact sur les machines tournantes.

protéines. *n.* Substances organiques azotées, formées par l'enchaînement d'un nombre parfois très grand de molécules d'acides aminés (syn. *protides*).

proton. *n.* Particule fondamentale dont la masse est 1 836 fois celle de l'électron et dont la charge électrique positive est égale et opposée à celle de l'électron. Élément constitutif des noyaux atomiques. Le noyau de l'atome d'hydrogène est un proton.

provitamine. *n.* Substance sécrétée par certains êtres vivants et qui peut, après transformation, donner une vitamine.

pseudo-alliage. *n.* Se dit d'un alliage constitué de métaux non miscibles à l'état solide. Les pseudo-alliages sont constitués par la juxtaposition de microcristaux des métaux purs.

pyrolyse. *n.* Chauffage d'une substance à l'abri de l'air.

pyrophorique. *adj.* Se dit d'une substance qui s'enflamme spontanément à l'air.

pyrotechnie. *n.* Science des matières explosives ; art du feu d'artifice.

Q-R

quinine. *n.* Alcaloïde extrait du quinquina ; formule brute : $C_{20}H_{24}N_2O_2$; utilisée principalement pour traiter le paludisme.

quinone. *n.* Molécule de formule développée :

```
      H           H
        \       /
         C = C
        /       \
  O = C           C = O
        \       /
         C = C
        /       \
      H           H
```

racémique. *n.* Mélange équimoléculaire de deux inverses optiques et donc inactif par compensation.

radical. *n.* Édifice chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés. On les note par leur symbole chimique suivi d'un point. Ce peut être soit un atome (Cl., Br.), soit un édifice polyatomique (CH_3., C_6H_6O, ...). Ces espèces sont en général trop réactives pour exister à l'état libre à température ordinaire ; ce sont des intermédiaires de réaction.

radio-activité. *n.* Propriété des noyaux atomiques instables qui se transforment en éjectant une particule *(hélion, électron, positon)* et en fournissant un rayonnement électromagnétique de très petite longueur d'onde (rayons γ).

radiochimie. *n.* Étude de l'effet des radiations électromagnétiques de petite longueur d'onde (rayons X et rayons γ) sur le déroulement d'une réaction chimique.

radio-isotope. *n.* Isotope radio-actif d'un élément.

rayons X. Rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å environ. Ils sont produits par bombardement d'un échantillon métallique par des électrons très énergétiques.

réactifs de Grignard. Du nom de leur inventeur, on nomme parfois ainsi les organomagnésiens.

réactifs de groupe. Dans l'analyse qualitative d'une solution contenant plusieurs cations, série de réactifs permettant de classer les différents cations en groupes ayant des propriétés voisines.

réaction en chaîne. Réaction dans laquelle un intermédiaire de réaction instable (radical ou ion) est périodiquement formé.

réaction de Curtius. Méthode de préparation des amines par hydrogénation des azotures d'alkyle ($R—N_3$).

réaction de Diels-Alder. Réaction d'addition d'un alcène sur un diène conjugué ; cette addition se fait en position 1,4 et conduit à la synthèse d'un dérivé du cyclohexène.

réaction de Friedel et Craft. Sur un noyau benzénique, substitution d'un hydrogène par un radical alkyle (—R) ou un radical acyle (—CO—R).

réaction de Gattermann. Réaction qui conduit à un aldéhyde aromatique par action d'un composé aromatique sur l'oxyde de carbone et le chlorure d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur.

réaction d'Hofmann. Méthode de préparation des amines par action de l'ammoniac sur un halogénure d'alkyle en phase liquide.

réaction de Leuckart. Méthode de préparation des amines par action d'une cétone sur le formiate d'ammonium à chaud.

réaction de Tischtchenko. Réaction de dismutation d'un aldéhyde conduisant à l'ester de l'acide carboxylique et de l'alcool dérivés de cet aldéhyde.

réaction de Würtz. Traitement par le sodium d'un halogénure d'alkyle amenant la synthèse d'un alcane par doublement du radical alkyle.

réducteur. *n.* Composé susceptible de fournir des électrons.

réducteurs chromogènes. Composés réducteurs qui, mêlés au sel d'argent d'une émulsion, se transforment en un corps coloré ; utilisés pour la fabrication des films couleurs.

reforming catalytique. Opération qui consiste, à l'aide d'un catalyseur, à passer d'un alcane à chaîne droite à un alcane isomère à chaîne ramifiée. Ces derniers ont un pouvoir antidétonant plus important.

règle de Hund. Le fait d'apparier deux électrons demande de l'énergie. Dans un atome à l'état fondamental (énergie minimale), lorsqu'une sous-couche est incomplètement remplie, les électrons se disposent de manière que le spin total de l'atome soit maximal, c'est-à-dire spins parallèles.

règle de Markovnikoff. Règle mise en évidence par le chimiste Markovnikoff et qui régit l'addition des halogénures d'hydrogène sur les alcènes : l'halogène se fixe sur le carbone le plus substitué.

règle de l'octet ou **règle des octaves.** Règle qui veut que dans un ion ou une molécule chaque atome possède toujours huit électrons. Cette règle souffre de nombreuses exceptions.

relargage. *n.* Opération qui consiste à ajouter du chlorure de sodium à une solution pour faire précipiter une substance dissoute ; utilisée dans l'industrie du savon et en teinturerie.

rendement quantique. Dans l'effet photoélectronique, rapport du nombre d'électrons émis par l'anticathode au nombre de photons incidents.

résine A.B.S. Matière plastique obtenue par copolymérisation du styrène et du nitrile acrylique.

résine alkyde. Matière plastique obtenue par polycondensation du glycérol avec un diacide (phtalique, maléique, ou adipique).

résine Delrin. Matière plastique très dure obtenue par polymérisation du méthanal (CH_2O).

résine échangeuse d'ions. Macromolécule organique de synthèse, constituée soit d'un macro-anion, soit d'un macrocation et de petits ions de signe contraire assurant la neutralité électrique. Au contact d'une solution contenant d'autres ions, il s'établit un équilibre, la résine fixant les ions de la solution et libérant ceux qu'elle contenait.

résine polyester. Matière plastique obtenue par polycondensation d'un diacide et d'un diol. Certaines sont utilisées comme fibres textiles.

R.F. Abréviation de *ratio frontis*. Rapport de la distance parcourue par une substance lors d'une chromatographie sur plaque ou sur papier à la distance parcourue par le solvant (éluant).

riboflavine. *n.* Vitamine B_2; formule brute $C_{15}H_{20}O_6N_4$. Vitamine liposoluble que l'on trouve dans le foie, le lait, le jaune d'œuf.

R.M.N. Résonance magnétique nucléaire. Type de spectroscopie dans le domaine des micro-ondes utilisant le fait que certains noyaux atomiques placés dans un champ magnétique ont deux niveaux d'énergie possibles; l'écart énergétique entre ces niveaux correspond à un photon du domaine des micro-ondes. Cet écart est sensible à l'environnement de l'atome considéré. La R.M.N. permet, en particulier, l'étude des protons (noyaux d'hydrogène) d'une molécule.

S

saturnisme. *n.* Intoxication chronique par les sels de plomb.

saumure. *n.* Solution aqueuse, concentrée, de chlorure de sodium.

savon métallique. Sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux que l'on incorpore à un lubrifiant liquide pour augmenter sa viscosité.

S.B.R. Sigle pour Styrene-Butadiene-Rubber. Matière plastique élastomère obtenue par copolymérisation du styrène et du butadiène.

self-extinguible. *adj.* Se dit d'un matériau organique capable de stopper un début de combustion en dégageant un gaz qui n'entretient pas cette combustion.

semi-conducteur. *n.* ou *adj.* Corps simple non métallique ou corps composé qui conduit l'électricité. La résistivité des semi-conducteurs est plus grande que celle des métaux; de plus, elle décroît quand la température augmente.

sensibilisation photochimique. Opération qui consiste, dans la préparation des films photographiques, à rendre le bromure d'argent sensible aux longueurs d'onde visibles; habituellement, il n'est sensible qu'à l'ultraviolet et au bleu. On incorpore à AgBr des substances chimiques comme les cyanines.

sensitométrie. *n.* Mesure de la sensibilité d'une émulsion photographique en fonction de la longueur d'onde.

silicone. *n.* Molécule dans laquelle des atomes de silicium sont reliés entre eux par des ponts constitués par un atome d'oxygène, les autres valences du silicium étant saturées par des radicaux alkyle.

S.N.G. Sigle pour Substitution Natural Gas. Gaz contenant des alcanes légers (essentiellement du méthane) produit par cracking des alcanes lourds et destiné à servir de combustible en remplacement du gaz naturel.

solidification. *n.* Passage d'une substance de l'état liquide à l'état solide.

soluté. *n.* Dans une solution, est appelé soluté tout constituant dont la fraction molaire est petite.

solution. *n.* Mélange liquide ou solide homogène. Dans ce dernier cas, on précise habituellement solution solide.

solvant. *n.* Constituant d'une solution dont la fraction molaire est voisine de 1, et donc plus grande que celle des autres constituants appelés solutés.

solvatation. *n.* Association d'un soluté (molécule ou ion) avec les molécules du solvant.

solvaté. *adj.* Se dit d'un ion ou d'une molécule en solution, lorsqu'ils sont liés à des molécules du solvant.

spectre de masse. Courbe produite par un spectrographe de masse et donnant la répartition des différents morceaux obtenus par rupture et ionisation d'une molécule, suivant leur masse.

spectrographe de masse. Appareil destiné à trier les particules chargées positivement et à déterminer leur masse molaire. De tels appareils peuvent servir à distinguer les différents isotopes d'un même élément.

spectrophotomètre. *n.* Appareil destiné à la mesure de la transmittance ou de la densité optique. Le domaine de longueurs d'onde exploré fait partie de l'infrarouge, de la lumière visible ou de l'ultraviolet.

spectrophotométrie d'absorption. Étude, en fonction de la longueur d'onde, de la densité optique d'une substance.

spectrophotométrie d'émission. Analyse de la lumière émise par des substances ayant reçu une excitation.

spin. *n.* Moment cinétique intrinsèque d'une particule, d'un atome ou d'un ion. C'est une notion de mécanique quantique dont voici une image imparfaite : une particule est semblable à une toupie en rotation rapide sur elle-même.

stéréochimie. *n.* Étude de la forme des molécules.

stœchiométrie. *n.* Proportions dans lesquelles les molécules réagissent les unes sur les autres au cours d'une réaction chimique.

straight run. Ensemble des coupes que l'on recueille après une première distillation, sous pression atmosphérique, du pétrole brut.

streptomycine. *n.* Antibiotique produit par un Champignon *(Streptomyces griseus)*; actif sur les Bactéries Gram négatives et le bacille de la tuberculose.

styrène. *n.* Phényl éthylène, utilisé pour la synthèse de nombreuses matières plastiques. Formule : $C_6H_5—CH=CH_2$.

sublimation. *n.* Passage d'une substance de l'état solide à l'état gazeux.

sublimé corrosif. Ancienne dénomination du chlorure mercurique, $HgCl_2$.

substituant. *n.* Atome ou groupement fonctionnel qui se substitue à un atome d'hydrogène dans une molécule organique.

sulfamides. *n.* Famille de composés antibiotiques qui dérivent du benzène sulfamide.

$$C_6H_5—S(\rightarrow O)_2—NH_2$$

sulfonation. *n.* Sur un noyau benzénique, substitution d'un hydrogène par le groupement $—SO_3H$. Réalisé par traitement des hydrocarbures aromatiques par l'acide sulfurique ou les oléums.

sulfones. *n.* Famille de composés du type : $R—SO_2—R'$ (R et R' radicaux alkyle).

syndiotactique. *adj.* Se dit d'un polymère obtenu par catalyse d'un complexe de coordination et dont la macromolécule possède une structure ordonnée.

synergisme de deux médicaments. Action complémentaire de deux médicaments.

synthèse. *n.* Suite de réactions chimiques aboutissant à la préparation d'une molécule à partir de molécules plus simples.

synthèse de Fischer-Tropsch. Synthèse des carburants liquides (essences) par hydrogénation de l'oxyde de carbone.

synthèse de Gabriel. Méthode de préparation des amines primaires. On commence par faire agir l'ammoniac sur l'anhydride phtalique pour produire le phtalimide.

synthèse de Reppe. Réaction amenant la synthèse du cyclo-octatétraène à partir de l'acétylène.

synthèse de Strecker. Méthode de synthèse des aminoesters à partir des aldéhydes (ou des méthylcétones) par action du cyanure d'ammonium.

T-U-V-X-Z

tampon de vapeur ou **vapor lock.** Ensemble de bulles qui empêchent la circulation correcte d'un liquide et notamment l'alimentation d'un moteur en carburant.

tanins. *n.* Substances contenues dans de nombreux végétaux et capables d'effectuer le tannage des peaux, c'est-à-dire de les rendre imputrescibles.

tartre émétique ou **tartre stibié.** Tartrate de potassium et d'antimoine utilisé comme vomitif.

tautomérie. *n.* Équilibre entre deux molécules ayant même formule brute. La tautomérie se distingue de l'isomérie car on ne peut séparer les deux formes tautomères.

température d'inflammation. Température à partir de laquelle les alcanes lourds deviennent spontanément combustibles.

température de rosée. Température à laquelle apparaît la première gouttelette de liquide (rosée) par refroidissement d'un mélange gazeux.

teneur en cendre. Lors d'une analyse gravimétrique, on recueille la phase solide sur un papier et on place le tout dans un four pour le dessécher. Le papier support brûle et sa teneur en cendre est la masse résiduelle de ses produits de combustion que l'on doit déduire de la mesure.

tension de vapeur. C'est la pression d'un corps pur à l'état gazeux en équilibre avec le même corps à l'état liquide. Cette grandeur dépend de la température.

terres rares. Syn. de *lanthanides.*

théorie cinétique des gaz. Étude statistique du comportement des gaz, considérés comme une population de molécules dont on étudie les chocs mutuels et les chocs sur les parois.

thermochimie. *n.* Étude thermodynamique des réactions chimiques.

thermocouple. *n.* Thermomètre qui utilise l'effet thermoélectrique; on ramène le repérage de la température à une mesure de force électromotrice.

thermodurcissable. *adj.* Se dit d'un polymère qui durcit lorsqu'on élève la température.

thermodynamique. *n.* Partie de la physique qui étudie les transformations des différentes formes de l'énergie.

thermoplastique. *adj.* Se dit d'un polymère qui se ramollit lorsqu'on élève la température.

thiamine ou **anévrine.** *n.* Vitamine B_1, hydrosoluble; se trouve dans l'écorce de riz; sa carence donne le béri-béri.

thiobarbituriques. *n.* Dérivés soufrés de l'acide barbiturique.

thiol. *n.* Molécule possédant le groupement fonctionnel —SH.

thyroxine. *n.* Hormone thyroïdienne qui fut la première à être isolée. Sa molécule contient quatre atomes d'iode.

titrage. *n.* Détermination du titre et donc de la molarité d'un constituant dans un mélange.

titrage potentiométrique. Titrage électrochimique nécessitant la mesure, au voltmètre électronique, de la différence de potentiel entre deux électrodes.

titre. *n.* Nombre de grammes d'un constituant contenu dans un litre d'une solution ou dans un kilogramme d'un mélange solide.

toluène. *n.* Méthyl-benzène :



tour de lavage. Appareil dans lequel un liquide pulvérisé en fines gouttelettes débarrasse un gaz de ses éléments solubles soit solides, soit gazeux.

transmittance. Rapport de l'intensité d'une lumière qui a traversé une certaine épaisseur de solvant à l'intensité de la lumière ayant traversé la même épaisseur d'une solution, la lumière utilisée étant monochromatique.

transmutation. *n.* Transformation d'un atome en un autre atome. Rêve des alchimistes (fabrication de l'or), cette opération est rendue possible par les méthodes de la physique nucléaire.

transposition de Beckmann. Transformation d'une cétoxime (oxime obtenue à partir d'une cétone) en amide substitué.

tyrothricine. *n.* Association des deux antibiotiques (gramicidine et tyrocidine) produits par un Champignon *(Bacillus brevis)*; active sur les Bactéries Gram positives.

unité cellobiose. Groupement de deux hexoses analogue au cellobiose (disaccharide obtenu par association de deux hexoses) qui est le motif constitutif de la cellulose.

uréthanne. *n.* Composé résultant de l'estérification de l'acide carbamique (HO—CO—NH_2); sa formule est donc de la forme R—O—CO—NH_2.

valence. *n.* Voir *covalence* et *électrovalence.*

valeur en eau d'un calorimètre. Quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un calorimètre et de ses accessoires. Exprimée en calories, elle s'exprime par le même nombre que la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'une certaine masse d'eau, d'où son nom.

vaporisation. *n.* Passage d'une substance de l'état liquide à l'état gazeux.

vapor lock. Syn. de *tampon de vapeur.*

variétés allotropiques. Différentes formes cristallines sous lesquelles se présente un corps pur à l'état solide.

visbreaking. *n.* Cracking léger des fractions lourdes du pétrole brut amenant à la préparation des carburants.

vitamine. *n.* Substance nécessaire à certaines phases de l'assimilation des aliments par les êtres vivants.

vulcanisation du caoutchouc. Opération effectuée sur les caoutchoucs naturels ou artificiels et consistant à incorporer du soufre. L'action de la chaleur réalise des ponts soufrés entre les chaînes des macromolécules de caoutchouc. Les matériaux obtenus ont des qualités mécaniques supérieures.

xylènes. *n.* Diméthyl-benzène. Il existe trois xylènes isomères suivant les positions respectives des radicaux méthyle.

zéolithe. *n.* Substance naturelle se présentant comme une argile (alumino-silicate) et qui a la propriété d'échanger les ions

ERRATA

Volume XII

Page 18, dans le tableau figurant en bas de page, la numérotation des colonnes est incomplète; il convient de lire :

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS
(Représentation moderne)

Période	Groupe I A	Groupe II A	Groupe III A	Groupe IV A	Groupe V A	Groupe VI A	Groupe VII A	Groupe VIII	Groupe I B	Groupe II B	Groupe III B	Groupe IV B	Groupe V B	Groupe VI B	Groupe VII B	Groupe O

Pages 35 et 45, les photographies figurant en haut de page ont été inversées.

INDEX DES NOMS CITÉS

La référence aux différents termes figurant dans le volume de Chimie est donnée par l'indication du numéro de la page où se trouve la citation, suivi, le cas échéant, des lettres *a* et *b* se rapportant respectivement à la colonne de gauche et à la colonne de droite de chaque page.

Les références sont données, pour les illustrations, par le numéro de la page en caractères gras et, pour le texte, par le numéro de la page en caractères maigres pour une simple citation, et en italique pour un développement plus complet.

Pour les différentes variantes se rattachant à un même terme, un astérisque indiquera le renvoi à ce dernier. *Ex. :*

acétaldéhyde
* aldéhyde acétique
aldéhyde acétique (acétaldéhyde) 135 b

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J-K-L

M-N

O-P

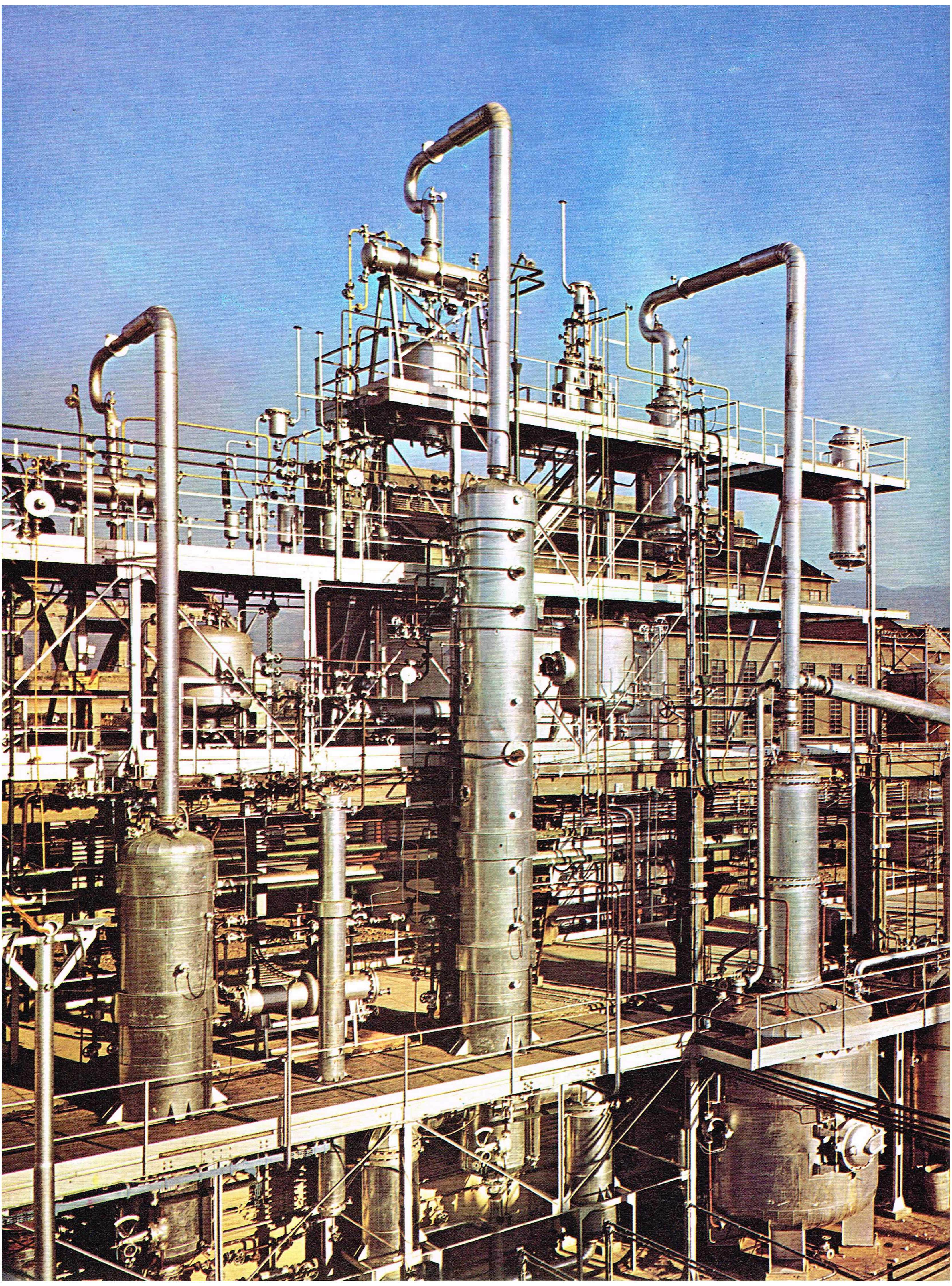
Q-R-S

T-U-V-W-X-Y-Z

GRANDE ENCYCLOPÉDIE ALPHA DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

CHIMIE

GRANGE BATELIÈRE, ÉDITIONS ATLAS, PARIS - ÉDITIONS KISTER, GENÈVE
ÉDITIONS ÉRASME, BRUXELLES-ANVERS



Publiée sous le haut patronage de :
Messieurs les professeurs :
Jean DORST, membre de l'Institut,
Charles FEHRENBACH, membre de l'Institut,
Roger HEIM, membre de l'Institut,
Monsieur l'amiral André JUBELIN,
Messieurs les professeurs :
Pierre LÉPINE, membre de l'Institut,
Louis LEPRINCE-RINGUET, de l'Académie française,
Jean-François LEROY, professeur au Muséum national d'histoire naturelle,
Henri NORMANT, membre de l'Institut,
Monsieur Jacques PICCARD, docteur ès sciences h.c.

Ont collaboré à ce volume :

R. DENNILAULER, pour les colorants et la teinture.
P. TEISSEIRE, pour quelques aspects de la chimie des parfums.
B. LEBLANC, pour les émulsions sensibles pour la photographie.
F. BLANC, pour la toxicologie.
J. LÉVY, pour la chimie pharmaceutique.

Les schémas portant la référence Richard Colin
ont été réalisés d'après des croquis fournis par les auteurs.

Réalisation	IDÉES ET ÉDITIONS 16, avenue de Friedland, 75008 Paris
Comité de direction	Simone DEVAUX, Uberto TOSCO.
Rédaction	Patrick PHLIPONEAU, Françoise MENU, Marie-Noëlle PAILLETTE, Vanina DORÉ, Monique LIONS-GENTIL.
Recherche de l'illustration	Mathilde RIEUSSEC.
Mise en pages	Tito TOPIN et Serge BROCHE.
Illustrations techniques	Richard COLIN.
Coordinateur des dessins	Mario LOGLI.
Fabrication	Sylvia COLIN, Jocelyne DUCHESNE, Jocelyne TÉPÉNIER.
Directeur de la publication	G. BORDES.

Dans ce volume :



Corson - Fotogram

◀ *La chimie est la science qui étudie la composition, la structure et les propriétés de la matière ainsi que ses transformations. Ici, quelques appareils en verre et produits utilisés en laboratoire pour des contrôles physico-chimiques.*

LA CHIMIE

L'homme, depuis son apparition sur Terre, a progressivement appris à utiliser la matière qui l'entoure pour satisfaire ses besoins, sans cesse plus nombreux et plus variés. Il ne s'est pas limité à l'utilisation des produits naturels, mais, en perfectionnant sans cesse sa connaissance de la matière, il a appris à la transformer. Ainsi, de nouvelles substances n'existant pas dans la nature ont pu être synthétisées, et des produits existant en trop faible quantité ou trop difficiles à se procurer ont été fabriqués en partant de substances plus abondantes ou plus accessibles. Et c'est ainsi que, depuis la découverte du feu, en passant par l'alchimie, l'homme a élaboré une science qu'il perfectionne encore : **la chimie.**

La chimie est la science qui étudie la composition, la structure et les propriétés de la matière ainsi que ses transformations.

Les applications de la chimie *dans la vie moderne sont innombrables. Qu'il s'agisse de bâtir — le ciment, le plâtre, le verre, les métaux et leurs alliages, les matières plastiques, les panneaux de particules, etc., sont fabriqués grâce à la chimie qui, souvent, intervient à plusieurs stades de leur élaboration. Qu'il s'agisse de se nourrir — la fabrication de certains aliments comme le sucre, de certaines boissons comme le vin ou la bière, des conserves alimentaires, etc., mettent en jeu la chimie. Les médicaments, les insecticides, les produits d'entretien, les cosmétiques, les peintures, etc., n'existent que grâce à la chimie. Sans elle, la photographie, le cinéma, la télévision, qui sont aussi des applications de la physique, n'auraient pas vu le jour. En fait, il est peu d'industries, de techniques ou d'arts qui ne fassent appel à la chimie, et celle-ci intervient à de nombreux titres dans la vie du monde moderne.*

C'est certainement pour la production d'énergie *que la chimie a été la plus grande consommatrice des ressources terrestres. Parmi les transformations que peut subir la matière, la combustion est sans nul doute la plus utile pour la production de chaleur et d'autres formes d'énergie. Dès que l'homme a su faire du feu et le maîtriser, il a brûlé les produits inflammables les plus aisément accessibles (bois, paille, tourbe, etc.), puis il a pratiqué la combustion du charbon qu'il devait parfois extraire du sol avec d'énormes difficultés, et actuellement il « brûle » du pétrole en quantités extraordinaires. C'est ainsi qu'en France, en 1974, on a consommé 110 millions de tonnes de pétrole, et*

une quantité de charbon correspondant à 31 millions de tonnes de pétrole (T. E. P. = tonnes équivalent pétrole) ; la consommation de gaz a été de 15,5 millions de T. E. P. Il faut ajouter à cela l'électricité d'origine hydraulique (13 T. E. P.) et nucléaire (2,5 T. E. P.). Ainsi, sur 172 millions de T. E. P. 156,5 millions de T. E. P. ont produit de l'énergie par voie chimique, c'est-à-dire par oxydation sous l'influence de l'oxygène de l'air.

D'autres sources éventuelles d'énergie pour l'avenir, telles que l'énergie d'ensoleillement captée par des fours solaires ou des photopiles spatiales, l'énergie géothermique, les énergies marémotrice et thermique des mers, l'énergie éolienne, si elles ne sont pas conditionnées aux progrès de la chimie de façon directe, y sont cependant étroitement liées.

Le chimiste doit sans cesse adapter aux progrès des techniques et aux exigences de la vie moderne les produits qu'il fabrique.

Si l'on prend par exemple les carburants, et plus particulièrement l'essence d'automobile, on ne peut plus se contenter, pour juger de sa qualité, de mesurer son pouvoir calorifique, c'est-à-dire l'énergie qu'elle peut fournir par unité de volume. Les progrès de la technique automobile ont conduit à augmenter le taux de compression dans les moteurs de façon telle que de nouvelles essences ont dû être mises au point. Pour cela, il a fallu étudier dans le plus grand détail la réaction chimique qui a lieu dans le cylindre lorsque l'étincelle jaillit. On a alors appris que, pour que le moteur fonctionne sans cliquetis, il faut que le front de flamme (sorte de « piston » de gaz en combustion) progresse à une certaine vitesse en poussant le piston de métal. Les constituants de l'essence doivent être de structure telle qu'ils ne subissent pas une inflammation immédiate et brutale. Les chimistes ont alors défini la nature des produits répondant à cette exigence. Cependant, ils se sont aperçus qu'il était nécessaire, pour répondre aux besoins des moteurs modernes, d'utiliser un composé auxiliaire antidétonant : le plomb tétraéthyle. *Puis, plus récemment, dans le cadre de la lutte antipollution, on a cherché à limiter la teneur en gaz toxiques dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles. Des études furent entreprises dans le monde entier, et la solution la plus rationnelle et la plus efficace semblait être celle du « pot catalytique » que l'on adapte à la sortie des gaz d'échappement pour en éliminer les gaz toxiques. Malheureusement, cette solution idéale au problème de la pollution atmosphérique est peu compatible avec le maintien des taux de compression actuels et donc avec le maintien des performances de nos moteurs. Des recherches actuellement en cours visent à réduire, sinon à supprimer, le plomb tétraéthyle dans les essences. Les solutions proposées pourraient amener à de profondes modifications des raffineries actuelles.*

Un autre exemple illustrant la nécessité de l'adaptation journalière du chimiste aux besoins de la civilisation est celui des détergents. On sait que, depuis la dernière guerre, les savons ont été progressivement remplacés par des détergents synthétiques. Ceux-ci sont des mélanges solides ou liquides de plus en plus complexes dont la fonction n'est pas exclusivement d'éliminer les salissures mais aussi de supprimer la teinte jaune prise par le linge, de le rendre plus souple, etc. Le rejet en quantité importante dans les rivières de ces détergents dont la nature chimique n'était pas compatible avec la biodégradation par les micro-organismes a obligé à mettre au point une seconde génération de produits aisément éliminables. Mais les chimistes n'étaient pas pour autant arrivés au bout de leurs peines. En effet, parmi les constituants des détergents, les phosphates, dont la fonction essentielle est de complexer les ions calcium de l'eau, se sont petit à petit révélés indésirables en favorisant la prolifération des Algues dans les rivières. Il faut alors trouver un remplaçant à ce produit, et c'est un des buts des recherches actuelles dans le domaine des détergents.

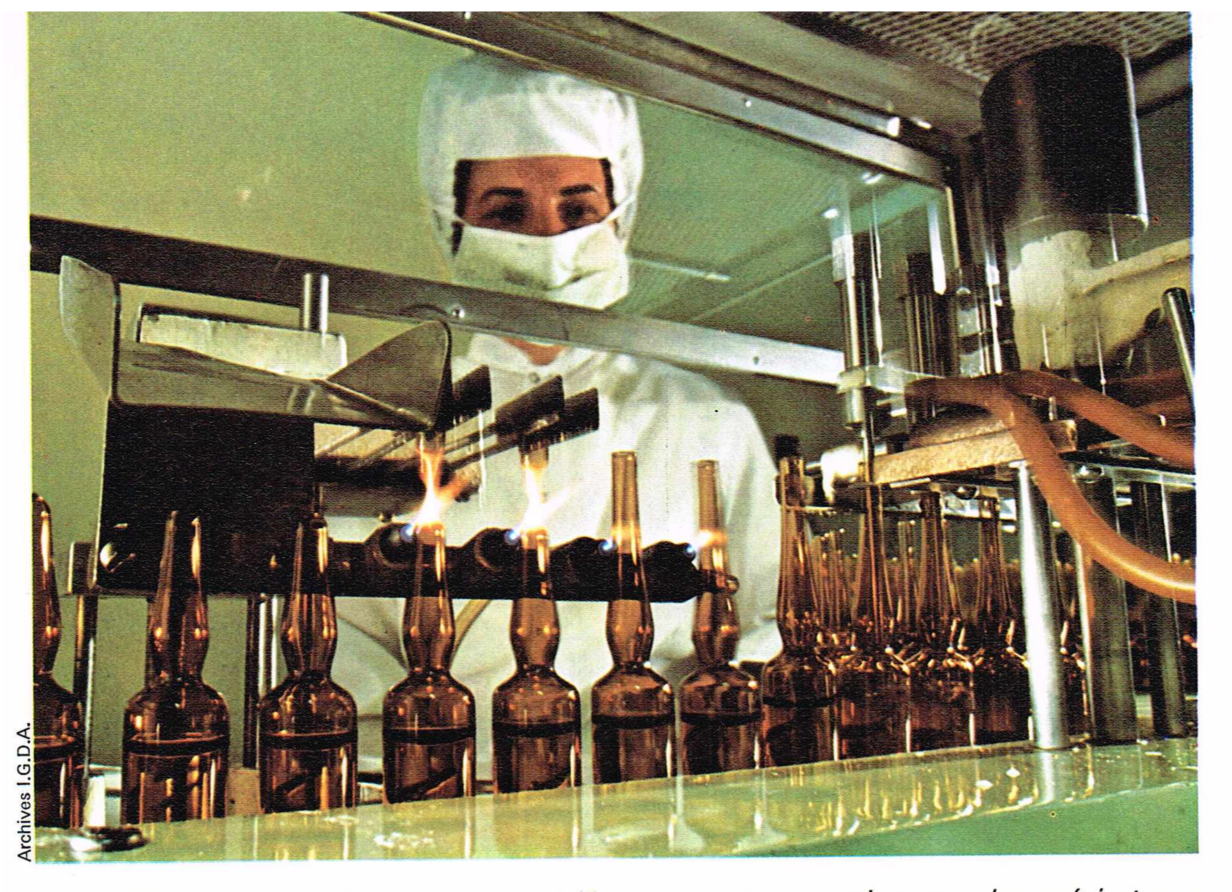
Dans le domaine des matériaux organiques synthétiques (matières plastiques, fibres synthétiques, caoutchoucs synthétiques) qui consomment près de 50 % du pétrole brut destiné à la pétrochimie, les progrès contribuent sans cesse à améliorer nos conditions de vie.

C'est grâce à des membranes semi-perméables polymériques que l'on a pu réaliser des reins artificiels. Les records de skis de la dernière décennie sont dus en partie à des polymères, qui, par ailleurs, ont fait le succès de certaines poêles où les crêpes se font sans beurre.

Ainsi, la chimie est partout dans notre vie de chaque jour. Les pneus de nos voitures sont fabriqués à partir d'un élastomère synthétique dont la composition, les charges et les additifs sont soigneusement choisis et dosés pour assurer une excellente résistance à l'abrasion, aux déchirures, à l'oxydation, etc. Les chambres à air, dont la fonction est différente et qui doivent avant tout être imperméables à l'air, sont constituées par un autre élastomère de synthèse. Les toiles qui maintiennent le caoutchouc du pneu sont aussi des polymères de synthèse dont la résistance mécanique a atteint des niveaux très élevés par rapport aux fibres naturelles ou aux premières fibres artificielles. Certaines fibres synthétiques atteignent de tels niveaux de résistance à la traction qu'elles sont utilisées pour la fabrication de filets destinés à arrêter les avions en bout de piste. Les mêmes fibres synthétiques permettent de réaliser des moquettes pratiquement inusables que l'on peut utiliser dans les lieux de passage du grand public. En ce qui concerne les colles et les adhésifs, les progrès réalisés au cours des vingt dernières années sont tels que la plupart des problèmes de jonction des matériaux les plus divers sont pratiquement résolus.

La pénétration des matières plastiques dans la vie moderne est telle que la production mondiale a atteint 43 millions de tonnes en 1973 et que, dans les pays les plus industrialisés, la consommation par habitant et par an est de l'ordre de 50 kg. La progression de la consommation est telle qu'elle doit rejoindre celle de l'acier en l'an 2000, ou un peu au-delà.

La chimie intervient encore dans la lutte contre les maladies de l'homme et contre les parasites de toutes sortes. En ce qui concerne les médicaments, si les hommes connaissent depuis fort longtemps l'effet de certaines drogues végétales et minérales (opium, quinquina, ipéca, etc.), ce n'est qu'au XIXe siècle que furent isolés les premiers principes actifs de ces drogues, et l'on estime que 95 % des produits pharmaceutiques actuellement utilisés ont été découverts au XXe siècle. Ce développement plus tardif que celui des autres branches de la chimie est dû à la nécessité de mise en œuvre de disciplines différentes (médecine, physiologie, pharmacologie, analyse chimique, biochimie, etc.) et à l'extrême complexité des composés utilisés.


Archives I.G.D.A.

▲ *La chimie pharmaceutique s'est surtout développée au cours de ce siècle, puisque l'on estime que 95 % des produits actuellement utilisés ont été découverts au XXe siècle.*

Certes, les découvertes les plus utiles à l'homme ne sont pas toujours sans inconvénient pour son environnement, et par conséquent pour lui-même. C'est ainsi que les insecticides chlorés, qui ont permis d'enrayer la propagation de terribles maladies et de sauver des millions de vies humaines, sont actuellement accusés de nuire à la végétation et de transmettre par la nourriture humaine des composés chlorés toxiques pour l'organisme. Les chimistes du monde entier se penchent sur le problème du remplacement du D. D. T. par des substances naturelles ayant un effet négatif sur le développement ou la reproduction des Insectes. Le problème le plus difficile à résoudre est celui de la synthèse à bon marché de ces substances naturelles connues.

Il serait aisé de poursuivre longtemps l'énumération des multiples apparitions de la chimie dans la vie de tous les jours. Cela ne peut se faire que grâce à des chercheurs qui, bien souvent sans le souci de découvrir une application à leurs travaux, pénètrent sans cesse plus avant dans la connaissance de la matière. Le temps des découvertes fortuites est révolu, et l'image du chimiste devant un creuset et une cornue doit être remplacée par celle d'une équipe travaillant dans de vastes laboratoires, avec un matériel souvent très compliqué.

Le but de cette partie de l'Encyclopédie sera de préciser la structure intime de la matière, les lois qui président à sa transformation dans les réactions chimiques, de décrire les plus importantes familles de composés chimiques pour atteindre facilement la compréhension des applications modernes de la chimie. Chaque fois que cela sera possible, on illustrera par un exemple d'utilisation familière la donnée parfois rébarbative que constitue une formule ou un schéma réactionnel. On tentera, aussi souvent qu'on le pourra, d'établir des relations propriétés-structure, c'est-à-dire d'expliquer par l'architecture moléculaire d'un produit chimique l'essentiel des propriétés qui le destinent à tel ou tel usage.

Avant d'aborder la chimie telle qu'elle existe actuellement, il est intéressant d'examiner ce qu'elle a été avant, et par quelles démarches intellectuelles l'homme en a fait une science si riche de réalisations actuelles et de promesses.


C. Raimond-Dityvon

◄ *Dans le domaine des matériaux organiques synthétiques, les recherches sur les polymères ont conduit à diverses utilisations et notamment dans l'industrie des skis. Ici, l'usine des skis Rossignol à Voiron, dans l'Isère.*





Buscaglia

▲ A gauche, l'Alchimiste, estampe du XVIIIe siècle de J.-P. Le Bas, d'après un tableau de David II Teniers. Durant plus d'un millénaire, l'œuvre des alchimistes, bien que truffée de conceptions magiques et métaphysiques, et stimulée par l'illusoire espoir de découvrir la pierre philosophale ou l'élixir de longue vie, a rassemblé un patrimoine inestimable d'observations et de découvertes, qui font de l'alchimie le précurseur de la science chimique. A droite, miniature persane du XVIIIe siècle représentant un alchimiste au travail (Seattle Art Museum). Dans le monde islamique, l'alchimie, dont les Arabes eurent connaissance par la conquête de l'Égypte (VIIe siècle), eut des conséquences pratiques importantes, surtout dans le domaine de la pharmacologie.

HISTORIQUE

Sans faire remonter à la préhistoire les origines de la chimie moderne, on peut affirmer qu'en ces époques lointaines, l'homme avait déjà quelques connaissances s'apparentant à cette science. En effet, il connaissait certains éléments et plus particulièrement les métaux (cuivre, or, argent et fer), et certains alliages comme le bronze. Cela a eu une telle importance que la division de la préhistoire en âges est fondée sur la connaissance des métaux et des alliages. L'homme se servait de ces derniers pour fabriquer des outils et des objets d'ornement selon des techniques rudimentaires mais souvent très habiles. L'art de la teinture des tissus et de la préparation des couleurs pour la peinture de même que la connaissance de certains médicaments remontent à cette époque. Toutes ces découvertes anciennes ont pour caractéristique commune de ne pas être reliées entre elles par un principe unificateur, leur seul but étant l'utilisation de substances que l'on trouvait facilement dans la nature.

L'alchimie

Bien que l'on ne puisse considérer comme scientifiques les recherches des alchimistes, il faut admettre que leurs travaux ont contribué à la création de la chimie, qui puise ses racines dans cet ensemble disparate de notions et de recettes grâce auxquelles on a espéré pendant des siècles transformer les métaux les plus courants en or ou en argent.

***L'alchimie**, dont le nom dérive de l'arabe Al-Kimiya (pierre philosophale), est apparue pour la première fois en Égypte où elle se répandit à partir du Ier siècle. Cependant certains considèrent qu'elle est originaire de Chine (on connaît un traité qui remonte à l'an 140 avant J.-C.), où, comme du reste dans tout le Moyen-Orient, les connaissances relatives au travail des métaux, des porcelaines, des émaux, etc., étaient très évoluées.*

Sous la domination romaine, l'alchimie se propagea de l'Égypte à la Grèce et à l'Italie; elle connut ensuite une période de déclin au cours des siècles qui marquèrent la décadence de l'Empire romain. Les Arabes, après la conquête de l'Égypte (640 après J.-C.), assurèrent une large diffusion des techniques et de la recherche alchimique en Espagne et en Europe occidentale.

Les résultats que les alchimistes se proposaient d'obtenir étaient d'une nature telle qu'il est impossible de considérer l'alchimie comme une véritable science. En premier lieu, ils poursuivaient la recherche de la « pierre philosophale », corps que l'on supposait capable de transmuter en or ou en argent les métaux les plus vils tels que le plomb et le fer. Ils tentaient, en outre, de créer l'élixir de longue vie, capable de prévenir les infirmités de la vieillesse et même d'éviter la mort. Ces objectifs, si manifestement éloignés des possibilités humaines, étaient pourtant tellement exaltants qu'ils allaient nourrir pendant des siècles le désir de recherche.

C'est dans l'Europe occidentale du Moyen Age, à un moment où les métaux précieux étaient rares, que les recherches alchimiques connurent leur plein épanouissement. Quelques-uns parmi les plus grands représentants de la pensée médiévale (de Raymond Lulle à Roger Bacon, d'Albert le Grand à Arnaud de Villeneuve) s'intéressèrent aux spéculations alchimiques et contribuèrent à leur élaboration. Roger Bacon, qui fut sans doute parmi les hommes les plus savants de son temps, crut à la transmutation, cependant que les alchimistes, dans toutes les cours européennes, s'employaient à la réaliser au bénéfice des finances de leurs souverains respectifs. Un certain nombre de bâtiments à usage de laboratoires existant près du palais de l'empereur Rudolph II à Prague attestent l'intérêt que ce souverain porta à l'alchimie.

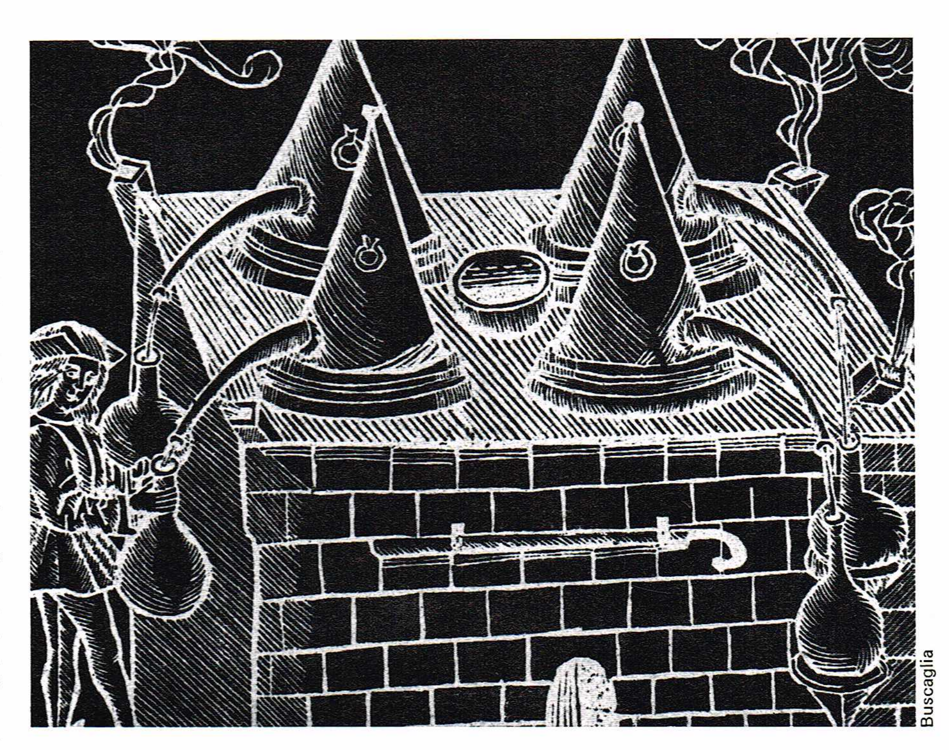
Parmi les adeptes de l'alchimie, il y avait des gens sincères et enthousiastes, comme Bernard Trévisan, mais il y eut aussi de nombreux charlatans qui transformèrent l'alchimie en fraude et en exercice de fourberie. Les écrits de ces derniers sont un ramassis de symboles obscurs

et de termes mystérieux, mais leurs démonstrations publiques furent souvent conduites avec une habileté si consommée que les plus méfiants s'y trompèrent : par exemple, ils plongeaient des morceaux de fer dans des sources ou des eaux contenant des sels de cuivre, et ils les ressortaient couverts d'une mince couche de cuivre métallique ; le mercure, qui contient souvent des impuretés d'argent et d'or, était très utilisé dans leurs expériences. Toutefois, les moins habiles ou les plus ingénus parmi les alchimistes payèrent souvent de leur vie la faillite de leurs expériences et la déception des espoirs de leurs protecteurs : les pendaisons et les bûchers furent fréquents, surtout en Allemagne, pays très sensible à l'accusation de sorcellerie.

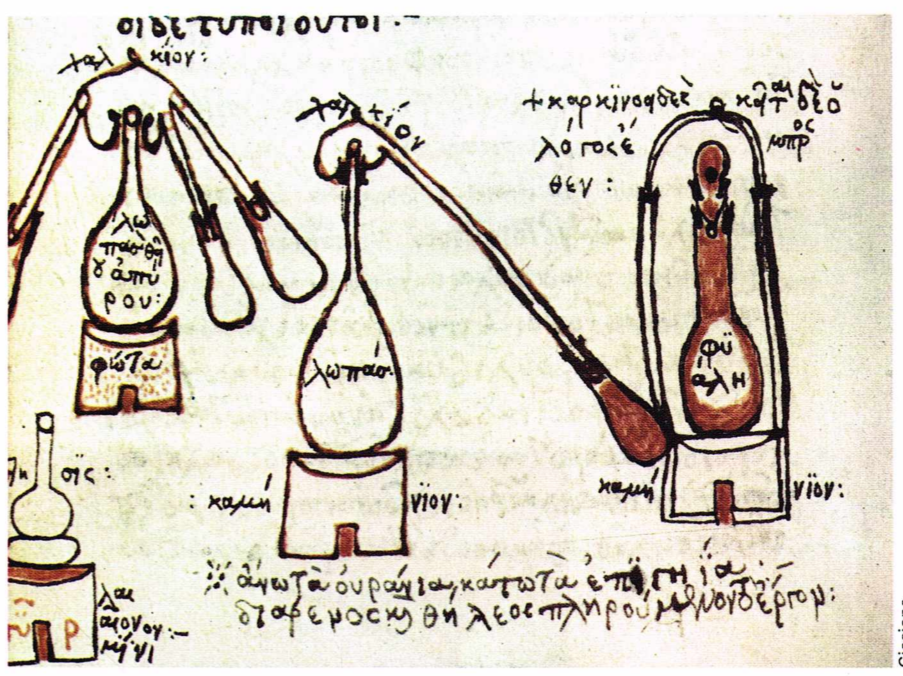
Mais l'ambition des résultats qu'elle se proposait était si grande que l'alchimie connut un déclin très lent : bien que, dès 1404, le Parlement anglais eût interdit la fabrication de l'or par alchimie, certains monarques anglais tolérèrent les expériences menées dans ce domaine ; celles-ci étaient encore tellement nombreuses au XVIIe siècle qu'un savant tel que Robert Boyle dut demander au Parlement un nouvel acte contre la production de l'or. Newton lui-même avait un petit laboratoire au Trinity College, où il effectuait des expériences de transmutation (comme nous le verrons plus loin, ces expériences sont fondées pour un physicien, mais elles sortent complètement du domaine de la chimie). Au début du XXe siècle encore, aux États-Unis, un certain docteur Emmens proclamait qu'il avait découvert l'« argentaurum », sorte de pierre philosophale moderne.

A propos des résultats concrets obtenus par les alchimistes, c'est-à-dire des découvertes qui ont contribué aux progrès de la chimie, rappelons la comparaison allégorique que Francis Bacon faisait entre chimie et alchimie : il évoquait la fable du paysan qui avait caché de l'or en un lieu non précisé de sa vigne: ses enfants se mirent à labourer activement le terrain tant et si bien que, s'ils ne trouvèrent pas l'or, ils obtinrent d'abondantes vendanges. En effet, les alchimistes éclairèrent la connaissance de plusieurs éléments et de leurs composés; ils obtinrent les principaux acides minéraux (nitrique, sulfurique et chlorhydrique) ; ils découvrirent les propriétés solvantes et oxydantes de l'eau régale ; ils obtinrent certains éléments, comme l'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le phosphore, auparavant inconnus, et de nombreux composés chimiques importants, comme l'alun, le borax, l'éther, la crème de tartre, le minium et d'autres sels de plomb, de fer, d'argent, le sulfure de baryum, dont ils découvrirent aussi la phosphorescence. Ils introduisirent l'usage pratique de nombreux appareils de laboratoire, comme les creusets, les cornues pour la distillation, le bain-marie et même certaines balances rudimentaires. Enfin, ils découvrirent certains procédés chimiques tels que la préparation des alcalis à partir des cendres des végétaux et l'extraction de l'or par amalgamation.

Les expériences de transmutation n'aboutirent jamais à aucun résultat. Ce n'est qu'au cours de ce siècle, avec la découverte des réactions nucléaires, qui font partie du domaine de la physique et non de la chimie, que l'on a enfin réalisé quelque chose de très semblable à la transmutation.



Buscaglia



Ciccione

▲ En haut, gravure du XVe siècle représentant plusieurs distillateurs chauffés par un four unique.
Ci-dessus, dessins de cornues et d'alambics illustrant un manuscrit grec (Paris, Bibliothèque nationale). C'est en Égypte, dans le cadre de la culture alexandrine du Ier siècle, que prit naissance l'alchimie.

La iatrochimie et la théorie du phlogistique

On peut faire remonter les origines de la chimie proprement dite au XVIe siècle. Les circonstances qui conduisirent certains savants à s'intéresser à la chimie sont en tout point semblables à celles qui présidèrent à la naissance de l'alchimie. En effet, de même que, pour l'alchimie, le fait déterminant avait été la rencontre entre les techniques de travail de quelques matières et certains courants philosophiques, de même le fait essentiel qui favorisa la naissance de la chimie fut l'intérêt que portèrent certains humanistes à l'étude des techniques artisanales. Parmi les nombreux ouvrages consacrés aux techniques de la distillation et aux pratiques métallurgiques, une importance particulière peut être accordée (pour la distillation) aux ouvrages



Nat's photo

▲ *Cette planche tirée du* De re metallica *de* Georges Agricola *(1556), représente la fusion et l'élimination des scories d'un minerai. Agricola appartient à ce groupe d'humanistes qui se consacra à l'étude des techniques artisanales et contribua ainsi au développement des sciences chimiques.*

de Hieronimus Brunschwygk, qui remontent au début du XVIe siècle, et au De re metallica *d'Agricola, publié en 1556 : ces ouvrages décrivent non seulement les techniques d'extraction, mais aussi les procédés métallurgiques. A la même époque, Paracelse (1493-1541) faisait faire des progrès considérables aux théories sur la transmutation et la nature des métaux, et créait la* **iatrochimie,** *ancêtre de la chimie pharmaceutique.*

Au XVIIe siècle, la chimie marque ses débuts de science autonome par une série d'importantes découvertes, dont l'identification de certains éléments et de leurs composés, et par la fabrication d'appareils plus efficaces. Cependant, sur le plan théorique, la confusion augmentait avec la multiplication des découvertes; en effet, le chemin à parcourir était hérissé de préjugés et encombré par le lourd héritage de l'alchimie. Manquaient, en outre, les bases de départ nécessaires à la construction d'un raisonnement rigoureusement scientifique, car la plupart des progrès accomplis au cours des siècles passés, notamment dans l'étude des phénomènes relatifs à la matière, ressortissaient au domaine de la physique.

La chimie, quant à elle, avait hérité de l'Antiquité la distinction entre corps *et* substance, *entre objet matériel doué de masse, de forme et de dimensions, et la matière qui constitue ces mêmes corps : par exemple, un bâton en bois est un corps, le bois dont il est constitué est une substance. Les alchimistes s'étaient occupés des substances, c'est-à-dire de la matière, mais sans faire une nette distinction entre les éléments et les composés; en outre, au Moyen Age et même par la suite, on croyait couramment que les substances naturelles se ramenaient à un très petit nombre de types simples, participant de la nature du feu, de l'air, de la terre et de l'eau. Cette vision correspond en fait à l'identification des états d'agrégation de la matière (états gazeux, liquide et solide), mais à une identification assez confuse, puisqu'on considérait comme « matière » le résultat le plus apparent des réactions de combustion, c'est-à-dire le feu.*

Les difficultés dans lesquelles se débattaient les expérimentateurs des XVIe et XVIIe siècles sont imputables à l'écroulement survenu à cette époque de la conception aristotélicienne, qui avait jusqu'alors lourdement influencé toute la pensée scientifique; la plupart des savants considéraient même comme suspectes toutes les autres théories des philosophes grecs, y compris l'atomisme de Démocrite et d'Épicure. Mais puisque la révolte contre la trop longue domination des théories aristotéliciennes n'avait pas débouché sur la création d'une nouvelle pensée théorique de validité générale, les mêmes savants qui avaient pris la tête de la rébellion contre l'aristotélisme se rabattirent sur l'atomisme, du moins comme hypothèse de travail. Robert Boyle (1627-1691), par exemple, tenta



Ciccione

Archives I.G.D.A. - Freeman

▶ *A gauche,* Paracelse, *l'un des plus célèbres* alchimistes, *fut le fondateur de la* iatrochimie, *ancêtre de la chimie pharmaceutique. A droite,* Robert Boyle, *dont le nom est lié à la formation d'une des premières lois sur les gaz parfaits. Ce grand savant combattit âprement l'alchimie, dont la pratique était encore très répandue au XVIIe siècle (portrait exécuté par* F. Kerseboom; *Londres,* National Portrait Gallery*).*

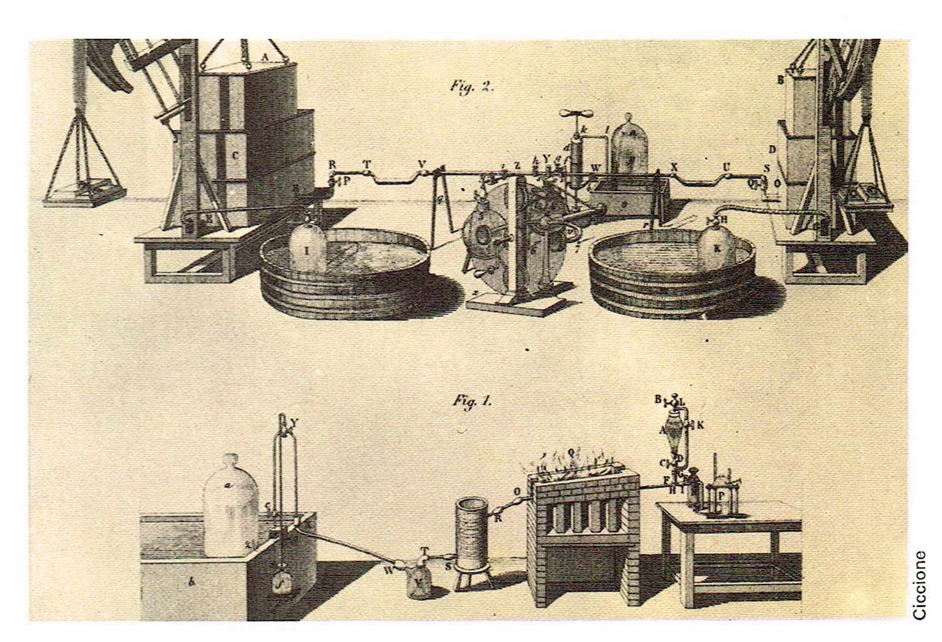
d'expliquer les propriétés et les réactions des gaz en termes de mouvements mécaniques de corpuscules. Une école de pharmaciens français soutint qu'il était possible de parvenir au « principe » de la matière par la distillation destructive de substances organiques et crut avoir isolé par ce procédé les éléments fondamentaux.

Pendant ce temps, Georg Ernst Stahl (1660-1734) énonçait la **théorie du phlogistique,** ou **phlogistique,** qui semblait fournir une explication à presque tous les phénomènes chimiques connus, qu'elle tentait pour la première fois d'insérer dans un tableau d'ensemble théorique. Stahl croyait que le phlogistique, principe du feu, reliquat de la pensée des alchimistes, se séparait du corps qui brûlait; d'après cette théorie, lorsqu'un métal se transformait, en brûlant, dans la chaux (oxyde) correspondante, il perdait le phlogistique; lorsque l'oxyde était réduit en métal, il regagnait le phlogistique; cependant, la nature de ce dernier était assez incertaine. Cette manière de comprendre les réactions d'oxydation est contraire aux connaissances actuelles, dans ce sens qu'elle considère les oxydes comme des substances plus simples que les métaux, tandis qu'en réalité, une oxydation est la fixation d'oxygène, et une réduction la perte d'oxygène. Malgré cela, la théorie du phlogistique eut le grand mérite de mettre pour la première fois en évidence que les réactions chimiques se produisent selon des schémas bien définis; de plus, elle suscita un important travail de recherche.

La chimie pneumatique et l'œuvre de Lavoisier

La théorie du phlogistique résista tant que l'étude de la nature des gaz ne fut pas poussée à fond. Au XVIIIe siècle, la **chimie pneumatique,** étude de la matière à l'état gazeux, prit de l'importance; bientôt on arriva à la conclusion que l'air n'était pas étranger à de nombreux processus chimiques, dont les combustions et les oxydations, et qu'il était composé de plusieurs gaz. Certains gaz furent alors isolés, dont on détermina les propriétés; la découverte par Joseph Black (1728-1799) de la réaction entre l'anhydride carbonique et la chaux ou la magnésie révolutionna la pensée chimique, par la démonstration qu'un gaz pouvait être « fixé » dans un composé solide. Cette phase de la recherche chimique culmina lors de la découverte de l'oxygène, à laquelle parvinrent indépendamment J. Priestley et C. W. Scheele vers 1770. D'autres éléments furent reconnus en tant que tels, ce qui vint enrichir le tableau des substances fondamentales de la chimie.

Cependant, la théorie du phlogistique ne pouvait encore être répudiée sans des essais expérimentaux appropriés, essais qui furent conduits avec une rigueur digne des temps nouveaux; l'une des principales objections à la théorie était le fait que la « chaux », considérée comme plus simple que le métal dont elle dérivait, avait en revanche un poids supérieur. Ce fut **Antoine Laurent de Lavoisier** (1743-1794) qui eut le mérite de découvrir et de démontrer que la combustion ne se produisait pas par perte de phlogistique, mais résultait de la combinaison de l'oxygène de l'air avec le corps combustible. Sa théorie, proposée entre 1770 et 1790, était le premier pas de la chimie moderne. Lavoisier est considéré comme l'un des pères de la chimie par la rigueur et l'importance de son œuvre; c'est lui qui énonça, notamment, le principe de la conservation de la masse dans les réactions chimiques. A cette époque de profonds bouleversements sociaux et économiques, les savants ne furent pas épargnés; Lavoisier fut guillotiné sous la Terreur le 8 mai 1794; mais la fameuse phrase attribuée au tribunal révolutionnaire (« La République n'a pas besoin de savants, il faut que la justice suive son cours ») n'aurait pas été prononcée. Quelques années après, un autre chimiste français, N. Leblanc, après avoir mis au point et adapté à la production industrielle un procédé de fabrication de la soude, se suicidait à l'Hôtel-Dieu, à Paris.



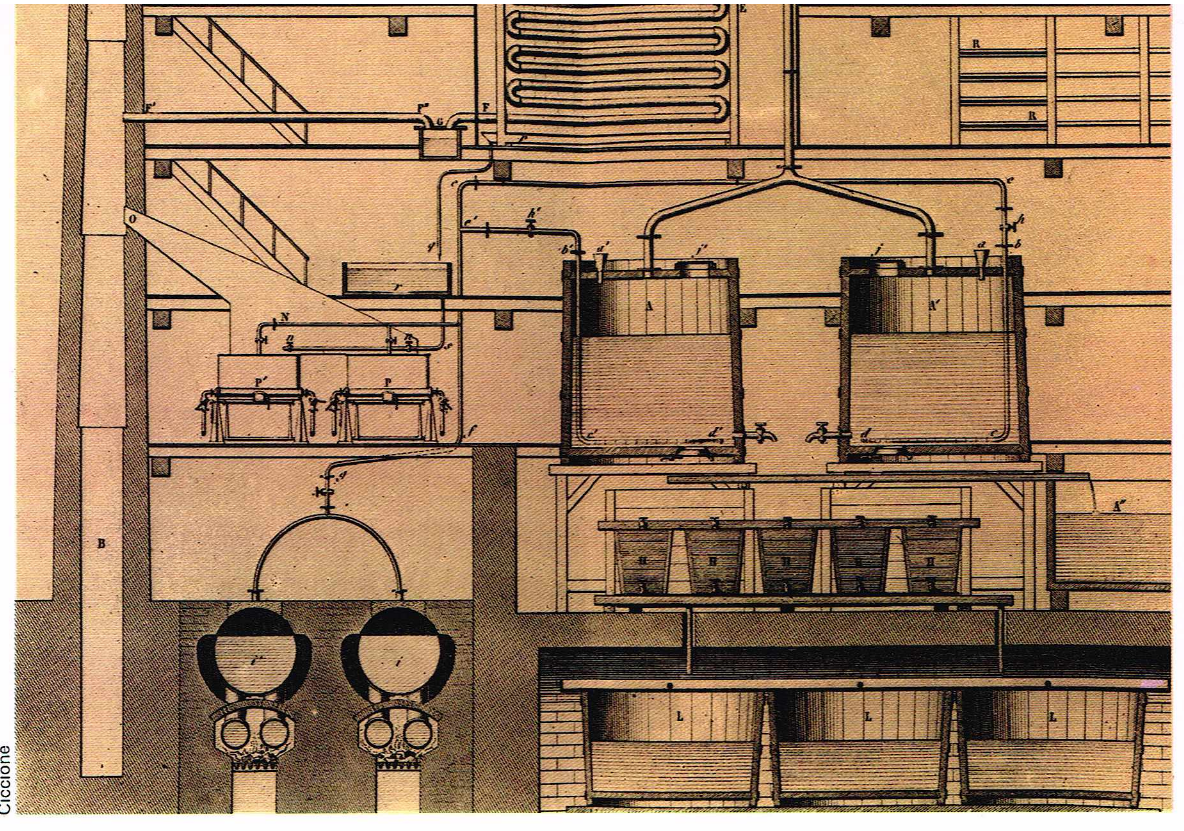
▲ *Appareils utilisés par* **Lavoisier** *pour ses expériences relatives à la décomposition et à la recomposition de l'eau (planche tirée de l'ouvrage de Lavoisier* **Sur la décomposition et la recomposition de l'eau,** *« Œuvres », Paris).*

La chimie au XIXe siècle

Le début du XIXe siècle fut une période extrêmement féconde pour la chimie; les méthodes analytiques qui s'étaient développées au cours du siècle précédent et qui avaient permis de déterminer la composition de nombreuses substances trouvaient un appui très solide dans le principe de la conservation de la masse. Mais, surtout, un problème ancien prenait une nouvelle importance : dans quelles proportions et comment les éléments sont-ils associés dans les composés?

Au début du XIXe siècle, après une très longue controverse, on finit par admettre que les éléments se combinent dans des proportions définies. Mais il fallait expliquer théoriquement les raisons de ce phénomène. En 1808, John Dalton proposa, une fois de plus, une théorie atomique, fondée cette fois sur des principes de nature à la rendre acceptable pour la plupart des chimistes. Selon Dalton, chaque élément était caractérisé par des **atomes** ayant une masse et des dimensions variant d'un élément à l'autre. Les progrès de l'analyse et l'étude des réactions de combinaison entre les gaz devaient bientôt permettre de prouver l'hypothèse des combinaisons chimiques en proportions constantes et multiples. Il manquait, toutefois, une notion fondamentale, celle de la distinction entre atomes

▶ *Installations pour la fabrication de sirops et et de sucres de fécule. Le vertigineux développement qui a placé l'industrie chimique au centre de l'industrie moderne n'a commencé qu'à la moitié du XIXᵉ siècle.*



Ciccione

et molécules, *et cela gêna considérablement les progrès des théories chimiques de l'époque.*

*Dès 1811, Avogadro avait pressenti l'existence des molécules, mais ses tentatives pour imposer son idée n'avaient eu qu'un maigre succès. Bien des années après, à la suite des études d'un autre Italien, Cannizzaro, l'***hypothèse d'Avogadro** *devint une des bases fondamentales de la chimie.*

Parallèlement à ces études, des investigations actives étaient poursuivies dans d'autres branches de la chimie ; la découverte de la pile par Volta, suivie bientôt par l'application de l'électrolyse comme méthode de recherche chimique, rendit possible la purification des métaux alcalins grâce aux travaux de Davy, mais, surtout, la découverte de la pile imposa l'idée que les forces qui unissaient les éléments dans un composé (que l'électricité pouvait dissocier) étaient de nature électrostatique.

C'est au Suédois Berzelius que l'on doit une première théorie **(théorie dualistique)** *sur les liaisons chimiques : selon cette théorie, tous les éléments contiennent des particules chargées positivement et négativement, avec prédominance des unes ou des autres, ces particules de charges opposées étant maintenues ensemble par des forces d'attraction. Cette conception connut un succès considérable en chimie minérale (à cette époque, en effet, la plupart des composés connus et étudiés étaient de nature ionique, possédant effectivement des liaisons fondées sur l'attraction entre particules — mais il s'agissait d'ions et non d'atomes de charges opposées) ; cependant, elle se révéla inapte à expliquer les liaisons existant dans les composés organiques, que l'on commençait alors à étudier. En effet, dans les composés organiques, prédominent des liaisons de nature non ionique.*

Lorsque l'on constata que, dans les composés organiques, le chlore, fortement négatif d'après Berzelius, pouvait remplacer l'hydrogène, considéré comme positif, la théorie dualistique commença à être abandonnée ; ce furent justement les chimistes organiciens qui s'intéressèrent le plus aux liaisons chimiques. En particulier, la notion de **valence** *établie, ceux-ci s'aperçurent qu'il était possible d'expliquer en termes de valence un grand nombre des faits observés ; en outre, Van't Hoff établit que le carbone forme des liaisons avec les autres éléments selon certaines directions, précisément celles qui vont du centre aux sommets d'un tétraèdre. Ses travaux, en même temps que ceux de Kekule (à qui l'on doit aussi l'explication de la structure du benzène, qui avait constitué l'une des plus grosses énigmes pour les chimistes organiciens), sont à la base de la* **stéréochimie organique** *moderne ; Boutlerov en poursuivit l'élaboration et les perfectionna.*

Pendant ce temps, les chimistes minéralistes se consacraient à la recherche d'une classification des éléments susceptible d'expliquer les ressemblances de comportement constatées pour certains d'entre eux et la variation progressive de propriétés, observée dans des groupes d'éléments successifs. Après quelques tentatives, en 1869, le Russe Mendeleïev et l'Allemand Meyer présentèrent indépendamment deux versions de la table périodique des éléments : c'est en se fondant sur cette table que Mendeleïev put prédire l'existence de certains éléments non encore découverts et en indiquer les propriétés avec une très bonne approximation. Le **système périodique des éléments** *s'affirma peu à peu comme l'un des fondements de la chimie minérale, sur lequel repose encore la chimie moderne.*

Dans la seconde moitié du XIXᵉ siècle, on assista à l'essor des études de physico-chimie *(tournées essentiellement vers les colloïdes et la photochimie), qui s'étaient jusqu'alors développées plus lentement ; les résultats les plus récents de la physique, notamment dans le domaine de la thermodynamique, furent rapidement appliqués à la chimie, surtout grâce à Ostwald, Arrhenius et Van't Hoff. La* **chimie physique** *prit à ce moment l'importance qui lui est à juste titre reconnue aujourd'hui. Elle permit les premières explications correctes de nombreux phénomènes, parmi lesquels l'électrolyse et les équilibres chimiques de nombreuses réactions.*

Ainsi, au début du XXᵉ siècle, les chimistes croyaient être parvenus à une vision désormais satisfaisante de la nature et du comportement des éléments et des composés chimiques.

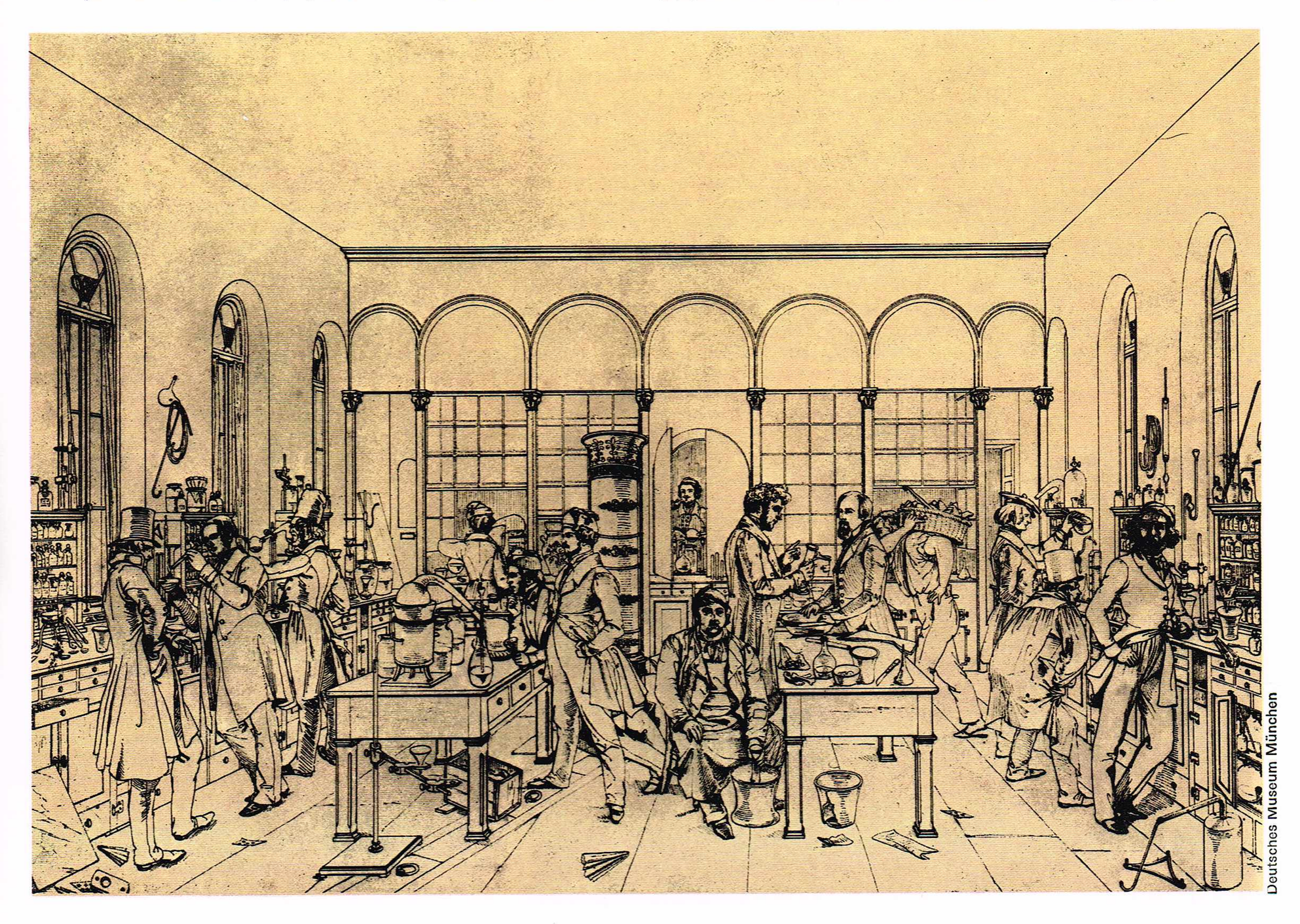
L'industrie chimique

*Le XIXe siècle est important non seulement en raison du développement de la chimie en tant que science, mais aussi à cause de la naissance de l'***industrie chimique.** *Antérieurement déjà, certaines technologies avaient eu recours à des procédés chimiques, et il existait même des usines chimiques, comme celles qui produisaient le savon et le verre. En 1650, Glauber avait fondé à Amsterdam une usine essentiellement chimique et avait fixé dans ses écrits quelques-uns des principes de base destinés à permettre à l'industrie chimique de s'insérer utilement dans l'économie nationale. Au XVIIIe siècle, l'Angleterre avait vu naître les premières fabriques d'acide sulfurique, mais ce fut essentiellement au moment de la Révolution française et à l'époque napoléonienne que l'industrie chimique connut un grand essor, grâce notamment au blocus maritime anglais, qui obligea à fabriquer les produits de première nécessité à partir de matières premières et selon des technologies nouvelles. Le sucre, par exemple, qui était extrait de la canne à sucre d'origine coloniale, fut, pour la première fois, préparé à partir de la betterave, selon un procédé qui est toujours en usage. La soude, obtenue à partir de cendres végétales, devint insuffisante pour les besoins et fut alors produite selon un procédé chimique dû à Leblanc, procédé remplacé, une quarantaine d'années plus tard, par la méthode Solvay, moins coûteuse.*

La fin des guerres napoléoniennes ne marqua pas l'arrêt du développement des industries chimiques dans les pays européens les plus évolués du XIXe siècle : Angleterre, France et Allemagne. Au contraire, on passa rapidement à l'exploitation industrielle des plus récentes découvertes de la chimie organique. En 1856, Perkins découvrait le premier colorant synthétique dérivé de l'aniline : des fabriques de colorants allaient bientôt surgir tant en Angleterre qu'en France, mais elles ne furent guère encouragées par la politique économique du moment, ce qui permit à l'Allemagne, vers la fin du siècle, de conquérir une primauté incontestée, non seulement dans ce secteur, mais aussi dans l'ensemble de l'industrie et de la recherche chimiques.

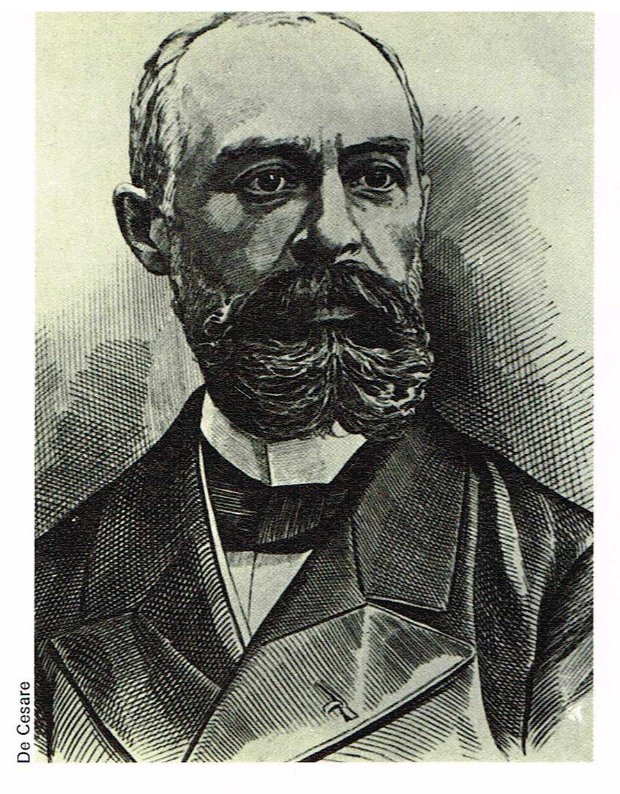
La Première Guerre mondiale favorisa énormément la recherche et le développement industriels. L'Allemagne fut obligée de fabriquer une bonne partie des matières premières nécessaires à son effort de guerre; en particulier, elle dut produire de grandes quantités d'acide nitrique et de nitrates pour les explosifs; les autres nations, privées de tous les produits qui étaient auparavant fabriqués exclusivement par l'industrie allemande, se virent contraintes de créer leurs propres installations de production. Ainsi, l'industrie chimique devint une branche irremplaçable de l'économie nationale.

▼ *Le laboratoire de Justus von Liebig, à Giessen, sur une gravure de 1840. Ce savant allemand contribua considérablement au développement de la chimi e organique.*



Deutsches Museum München

▶ *Henri Becquerel, qui, au cours de ses travaux, découvrit presque accidentellement, le phénomène de la radio-activité des minerais d'uranium.*



De Cesare

La théorie atomique moderne

Au début du XXe siècle, la découverte de la **radio-activité** *par Becquerel et les Curie balaya l'illusion des chimistes, qui croyaient avoir atteint une connaissance suffisante de la matière; cette découverte fut d'une extrême importance, non seulement parce qu'elle permit une meilleure compréhension des phénomènes nucléaires (qui intéressaient davantage les physiciens que les chimistes), mais surtout parce qu'elle marqua le début d'une révision révolutionnaire des théories sur la structure des atomes, sur leurs liaisons et leurs modes de réaction. Grâce surtout aux études du physicien Moseley, mort à la guerre, en 1915, à l'âge de 27 ans, Niels Bohr fut en mesure de proposer un premier modèle de la structure électronique des atomes, jetant ainsi les bases de la* **théorie atomique moderne.** *Ce travail, poursuivi en commun par des mathématiciens, des physiciens et des chimistes, permit de construire les théories modernes relatives aux liaisons chimiques dans les composés organiques ou inorganiques; son intérêt demeure grand, puisque, aujourd'hui, ce secteur de la chimie est peu exploré, à cause des difficultés que l'on rencontre pour réaliser les instruments susceptibles de permettre les mesures spéciales indispensables.*

Les études sur la radio-activité furent poursuivies par de nombreux et brillants savants, qui parvinrent même à synthétiser des éléments n'existant pas dans la nature. En outre, les matériaux radio-actifs se révèlent des sources importantes d'énergie, et nombreuses sont les centrales thermonucléaires destinées à la production d'énergie électrique actuellement en construction. Malheureusement, la radio-activité est devenue aussi un moyen d'extermination, comme l'a tragiquement démontré la Seconde Guerre mondiale; elle pèse lourdement dans les rapports internationaux et constitue même une menace pour la survie de la civilisation.

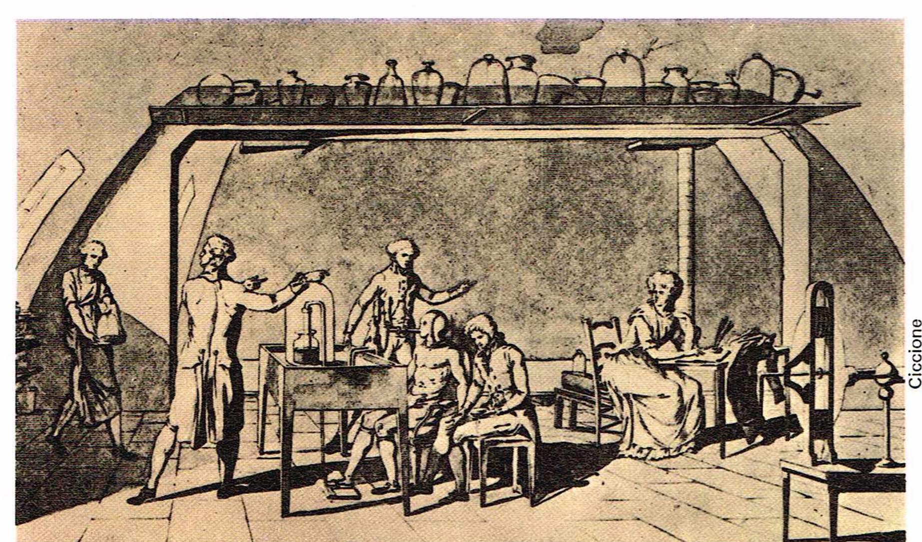
Au cours de ce siècle, un autre vaste domaine d'étude s'ouvrait à la chimie : la **biochimie,** *ou* **chimie biologique.** *On peut faire remonter ses origines aux expériences de Lavoisier sur la respiration de l'homme et à la fabrication synthétique d'un premier produit organique naturel, l'urée, effectuée en 1828 par Wöhler; en 1860, en réalisant la synthèse de nombreux produits organiques, Berthelot démontrait que ces derniers sont soumis aux mêmes lois que celles qui régissent tous les autres composés chimiques; puis on découvrit que les relations énergétiques à l'intérieur des organismes obéissent aux mêmes lois que celles du monde inorganique. A la fin du siècle, on parvint aussi à identifier de nombreuses enzymes, mais, jusque-là, il n'existait pas de domaine biochimique spécifique, situé sur le même plan que les autres branches de la chimie.*

La situation devait changer rapidement, et de nombreux laboratoires de biochimie étaient créés dans différents pays; des années de travail intense, moins spectaculaire mais non moins essentiel que, par exemple, celui des études sur la radio-activité, aboutirent à la détermination de la structure des vitamines et des hormones et, partiellement, à la compréhension de leurs fonctions. On étudia ensuite, avec des méthodes plus fines, les protéines, les hydrates de carbone, les lipides et d'autres substances fondamentales pour les organismes. La biochimie progressa ensuite beaucoup plus rapidement : il ne s'est pas écoulé beaucoup d'années depuis la découverte et l'utilisation de la pénicilline, et déjà des études fondamentales ont été accomplies sur la nature de certains virus. Aujourd'hui, la biochimie se propose la tâche ambitieuse de comprendre le mécanisme de l'hérédité et, en dernière analyse, de la vie elle-même.

Bien qu'il soit fort éloigné de l'esprit scientifique de se bercer de l'illusion d'avoir atteint à une connaissance complète dans un domaine de recherche donné, on doit néanmoins constater que les découvertes fondamentales en biochimie se succèdent à un rythme tellement accéléré qu'il est souvent très difficile de suivre de manière complète la grande masse de travaux scientifiques publiés chaque année dans une seule discipline. Ce fait témoigne aussi de ce que, en une décennie à peine, les connaissances relatives à un sujet donné, laborieusement apprises et souvent considérées comme des vérités immuables, deviennent rapidement caduques.

Les difficultés inhérentes à l'information ne sont pas le moindre des problèmes de la science moderne. Il s'ensuit une spécialisation de plus en plus poussée des chercheurs, ainsi que la tendance à subdiviser la chimie, comme beaucoup d'autres disciplines, en de nombreux domaines de recherche, subdivisés à leur tour en plusieurs branches spécialisées.

▼ *Gravure montrant Lavoisier, dans son propre laboratoire, alors qu'il effectuait des expériences sur la respiration de l'homme.*



Ciccione



Eric Lessing - Magnum

◀ *La* **pétrochimie** *est la chimie des dérivés du pétrole; elle ne constitue qu'une partie de la chimie organique et se caractérise essentiellement par les tonnages élevés qu'elle produit. Ici, une photographie prise dans les laboratoires de recherche de la Mobil Oil.*

LES DIFFÉRENTES SUBDIVISIONS DE LA CHIMIE

Il est d'usage de distinguer dans la chimie deux grandes branches :

— la *chimie organique*, ou *chimie du carbone*, qui traite des composés qui, à l'origine, étaient extraits des êtres vivants mais qui, en fait, concerne un ensemble de substances ayant en commun un certain nombre de caractéristiques ;

— la *chimie minérale*, encore appelée *chimie inorganique*, relative à tous les produits non organiques.

La frontière entre ces deux grandes branches de la chimie est parfois confuse. Le développement depuis quelques années de la chimie des composés organométalliques et de certains complexes de coordination associant dans une même molécule une partie organique et une partie métallique, donc minérale, a fait naître une nouvelle chimie que l'on pourrait appeler *chimie métallo-organique* puisque l'on parle déjà volontiers de chimistes métallo-organiciens. Cependant les caractères généraux de la chimie organique sont dans l'ensemble suffisamment différents de ceux de la chimie minérale pour justifier la distinction de ces deux branches, sinon pour les opposer totalement l'une à l'autre. C'est ainsi que, généralement, les composés organiques sont combustibles, et cette propriété est la base de leur identification grossière. Par contre, en règle générale, les composés minéraux ne brûlent pas. Ces composés minéraux ont souvent un caractère ionique qui explique leur solubilité dans l'eau ; en revanche, les composés organiques sont rarement ionisables. Fréquemment, les composés minéraux sont infusibles ou difficilement fusibles, alors que les corps organiques ont très souvent des points de fusion assez bas. Mais une généralisation des caractères distinctifs des composés organiques et minéraux est impossible et se heurte à chaque tentative à de multiples exceptions qui font ressortir le caractère arbitraire de cette subdivision de la chimie.

On peut aussi distinguer les activités des chimistes en se fondant sur l'origine des produits qu'ils étudient. On peut citer dans cet ordre d'idée la pétrochimie, la carbochimie, la phytochimie, etc.

— La **pétrochimie** est la chimie des dérivés du pétrole. On devrait dire pétroléochimie pour éviter une confusion avec la chimie de la pierre (*petros* en grec). Le terme de pétrochimie a cependant été officiellement admis. Il ne faut pas confondre la pétrochimie, par laquelle les hydrocarbures dérivant du pétrole brut sont transformés en produits de consommation tels que les matières plastiques, les caoutchoucs synthétiques, les détergents, etc., et le raffinage, qui consiste à modifier la répartition et la structure des molécules présentes dans le brut pour en faire des essences, du fuel, du kérosène, des huiles lubrifiantes, etc. La pétrochimie ne constitue qu'une partie de la chimie organique et se caractérise essentiellement par les tonnages élevés qu'elle produit. Ainsi, en 1974, l'Europe a produit 10 millions de tonnes d'éthylène et plus de 4 millions de tonnes de benzène pour les besoins de la pétrochimie.

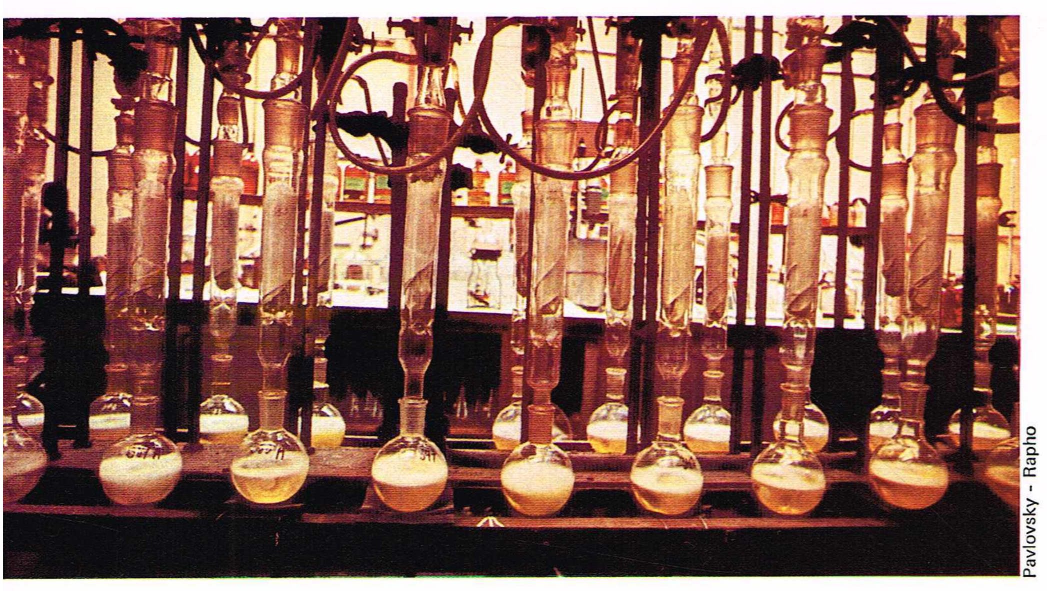
— La **carbochimie** est la chimie des dérivés du charbon. Son importance a considérablement décru au cours des deux dernières décennies, en raison de l'apparition progressive de la pétrochimie et du raffinage du pétrole brut. Ainsi, en 1930, aux États-Unis, 6 % seulement des composés organiques provenaient du pétrole ; en 1965, la situation s'inversait puisque 94 % des composés organiques industriels étaient d'origine pétrolière. En Europe, la régression de la carbochimie a été plus tardive en raison de la Seconde Guerre mondiale, et, en 1965, la carbochimie correspondait encore à 32 % des produits organiques industriels. Il n'est pas exclu que la raréfaction du pétrole et l'augmentation de son prix concourent dans l'avenir à remettre le charbon à l'honneur, au moins dans les régions du globe où son extraction est aisée.

Ainsi, les principales sources de composés organiques sont le pétrole (et les gaz naturels) ainsi que le charbon pour une part très modeste. Ce sont des sources de *carbone fossile* formées au cours des temps géologiques par décomposition d'êtres vivants. Le pétrole est issu de la décomposition de plancton marin, le charbon est le vestige des végétaux terrestres de l'ère primaire et surtout de l'ère tertiaire. Ces sources de matières premières sont consommées par l'homme plus vite qu'elles ne se régénèrent, et leur consommation risque d'épuiser toutes les ressources pour les générations à venir. Il est important à ce propos de noter que la quasi-totalité du pétrole brut consommé est transformée en énergie et que moins de 5 % de nos besoins en brut sont consommés par la pétrochimie.

La chimie organique puise aussi ses matières premières dans des sources de *carbone non fossile* donc régénérables. La chimie fondée sur les déchets végétaux (paille, bois, etc.) peut conduire à des intermédiaires de synthèse, à des matières plastiques, etc. C'est ainsi que le sucre, l'alcool éthylique, le furfurol sont obtenus à partir de plantes. On fabrique en France un « Nylon » à partir d'huile de ricin. Bon nombre d'autres produits, tels les huiles, les alcaloïdes, les acides gras, etc., sont directement extraits des plantes.

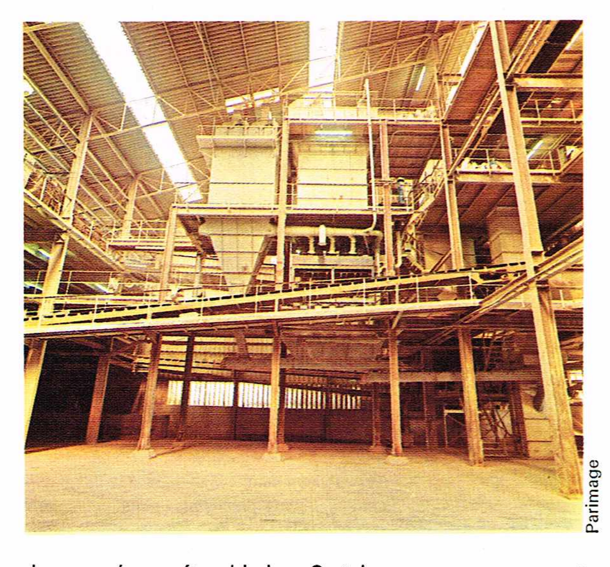
— La **phytochimie** a pour objet l'étude de la chimie des végétaux. Les animaux aussi fournissent à l'homme certains composés chimiques : c'est le cas du spermaceti des cachalots, du musc du chevrotin porte-musc, etc.

— En ce qui concerne la **chimie minérale**, elle tire ses produits des minerais, des minéraux et extrait du sol des oxydes, des sulfures, des carbonates, des sels, etc., qu'elle transforme ensuite. Les problèmes d'épuisement des ressources sont ici généralement beaucoup moins



Pavlovsky - Rapho

▲ *Bon nombre de produits, telles les huiles, sont directement extraits des plantes. Ici, matériel de laboratoire servant aux études comparées des huiles alimentaires.*



Parimage

▶ *Usine de fabrication d'engrais à partir du maërl (sable des fonds marins) [Saint-Malo].*

aigus qu'en pétrochimie. Certaines ressources sont quasi inépuisables. Cependant les problèmes résident dans la difficulté sans cesse croissante que l'on rencontre dans l'extraction de réserves de plus en plus difficiles à atteindre. L'ensemble de l'écorce terrestre, des océans et de l'atmosphère est essentiellement constitué de silicium (28 %), d'aluminium (8 %) et d'oxygène (46 %). Le composé le plus abondant de l'écorce terrestre est la silice (60 % du poids de l'écorce terrestre) que l'on trouve sous forme de sable, de quartz, etc. L'alumine, les silico-alumines, les silicates, les carbonates (de calcium essentiellement) constituent le reste. Les métaux, même les plus courants, ne constituent qu'une très faible fraction de la masse de l'écorce terrestre. Ainsi le fer, quatrième élément par ordre d'abondance, ne constitue que 4 % de l'écorce terrestre et se trouve réparti dans des minerais dont certains sont les produits de départ de sa métallurgie. Il est remarquable de constater que l'élément le plus abondant, le silicium, n'a pas donné lieu à autant d'applications que le carbone dont la teneur dans l'écorce terrestre est inférieure à 1 %. Cela tient à la difficulté de transformer la silice en composés chimiques réactifs alors que les composés hydrocarbonés du pétrole ou du charbon sont chimiquement réactifs. Le silicium n'est cependant pas sans applications; on ne citera pour mémoire que le verre, les graisses de silicones, les réfractaires, etc.

— La **chimie des métaux précieux** concerne des éléments dont l'existence dans l'écorce terrestre se chiffre en *parties par million* (ppm), soit 1 gramme par tonne. Ainsi, on trouve dans l'écorce terrestre 0,1 ppm d'argent, 0,01 de palladium, 0,07 d'or et de platine. Cependant, les chimistes doivent préparer d'importantes quantités de ces métaux dont certains sont des catalyseurs industriels utilisés en grand tonnage. C'est le cas du platine dont la consommation annuelle dans le monde est de l'ordre de 10 000 tonnes pour le seul *« reforming catalytique »* qui permet de fabriquer des essences à haut indice d'octane.

On peut aussi distinguer plusieurs chapitres dans l'ensemble de la chimie en se fondant sur le mode d'activation des réactions.

— La **thermochimie** est la partie de la chimie qui étudie l'influence de la chaleur sur le déroulement des réactions. Elle est associée à la thermodynamique chimique qui permet de prévoir en fonction de la température la possibilité d'évolution du système considéré, et à la cinétique chimique qui étudie la vitesse des réactions chimiques en fonction de différents paramètres (température, pression, concentration).

A l'action de la chaleur peut se superposer celle de différents autres agents activant la réaction pour lui permettre d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre fixé par la thermodynamique. Parmi ces moyens d'activer la réaction, le plus important est la **catalyse**. Ce moyen consiste à introduire dans le milieu en réaction un composé (ou un métal) qui, sans être transformé chimiquement, participe à la transformation en augmentant sa vitesse et, dans certains cas, sa sélectivité. Selon que les catalyseurs sont solides et insolubles dans le milieu ou au contraire solubles dans le milieu, on distingue la *catalyse hétérogène* de la *catalyse homogène*.

— La **photochimie**. La lumière est un moyen naturel d'activer les réactions chimiques. C'est ainsi que la fixation du gaz carbonique de l'air par les plantes vertes pour l'élaboration de leurs constituants est une réaction photochimique, c'est-à-dire catalysée par les radiations visibles : il s'agit de l'assimilation chlorophyllienne. L'industrie utilise ce mode d'activation, et la photochimie en a déjà trouvé des applications.

— La **radiochimie**. D'une façon générale les radiations, même si elles ne font pas partie du spectre visible, peuvent activer les réactions chimiques, et la radiochimie pourrait mettre à profit certaines radiations émises par les réacteurs nucléaires pour catalyser des réactions comme la synthèse des matières plastiques.

On peut enfin subdiviser la chimie en branches en se fondant sur l'objectif poursuivi et sur l'activité principale impliquée.

— La **chimie générale** traite des lois générales régissant la structure de la matière et ses transformations.

— La **chimie physique**, ou **physico-chimie**, étudie avec l'aide de la physique les relations entre les propriétés chimiques des composés et leur structure.

— La **chimie analytique**, dont l'objet est la détermination qualitative ou quantitative de la composition des substances chimiques, identifie, dose et sépare en utilisant les appareils très évolués de la physique.

— La **chimie biologique** est la chimie des êtres vivants; elle étudie les mécanismes complexes des phénomènes vitaux. Elle s'intéresse donc aux réactions chimiques qui se déroulent dans les êtres vivants et aux actions que peuvent avoir sur elles des agents extérieurs. Elle intervient en collaboration avec la physiologie animale et végétale. C'est l'auxiliaire nécessaire de la médecine moderne. On connaît en effet l'importance des analyses biochimiques dans la préparation aux opérations chirurgicales et dans le diagnostic des maladies.

— La **géochimie** étudie la composition des roches, la genèse au cours des temps géologiques de certains dépôts fossiles (pétrole, charbon, schistes et sables bitumineux, etc.). Elle détermine aussi l'abondance des différents éléments chimiques de notre planète et de son atmosphère.

— La **chimie agraire** a pour but l'étude des applications de la chimie aux problèmes de l'agriculture et de l'élevage. Son domaine d'action est très vaste : elle s'occupe de l'étude des sols, des pesticides, des engrais, de la conservation des graines, etc.

On pourrait ainsi multiplier à l'infini les subdivisions de la chimie fondées sur ses applications, mais il n'est pas utile de s'étendre plus sur ce chapitre, car, à la limite, chaque activité industrielle ayant une composante chimique, on peut créer autant de « chimies » que d'applications pratiques.

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

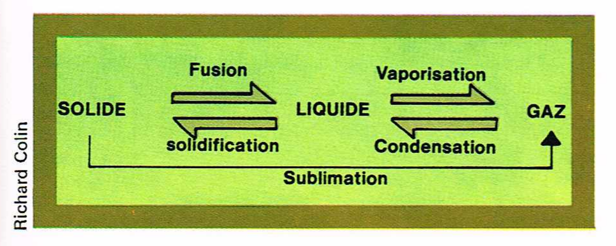
La matière, malgré son infinie variété, ne se présente à nos yeux que sous trois états : solide, liquide et gazeux. Certains corps sont constitués de matière sous deux états différents (suspension d'un solide dans un liquide, dispersion d'un gaz dans un liquide, inclusion de gaz dans un solide). D'autres substances, bien que d'apparence homogène, sont des mélanges plus ou moins complexes de corps simples : ainsi, l'eau de mer est constituée par de l'eau et des sels divers.

Dans la nature, les corps que l'on rencontre sont toujours sous forme de mélanges. Si l'on sépare les différents constituants d'un mélange, on obtient des *corps purs.* On distingue deux sortes de corps purs :

— les *corps simples* qui sont des corps purs résistant à toutes tentatives de décomposition;

— les *corps composés,* ou corps purs susceptibles de se décomposer en d'autres corps purs.

Sous l'influence de la chaleur et de la pression, la matière peut passer d'un état à un autre. Les différentes transformations possibles sont : la fusion et la solidification, la vaporisation et la condensation, enfin la sublimation.



Richard Colin

◄ *Les diverses modifications physiques de l'état de la matière.*

Ces modifications physiques de l'état de la matière ne sont pas toujours possibles. C'est ainsi que, sous l'action de la chaleur, certaines substances solides ou liquides se décomposent avant de fondre ou de se transformer en vapeurs. Ainsi, si l'on chauffe un morceau de bois, il se décompose en émettant des vapeurs qui, refroidies, ne redonnent pas le bois de départ. Par contre, un bloc de glace, lorsqu'on le chauffe, se transforme en eau, et si l'on poursuit le chauffage, l'eau se transforme en vapeur d'eau. Les changements sont dans ce cas réversibles puisque la vapeur d'eau peut, par refroidissement, donner de l'eau liquide, puis de l'eau solide, la glace.

La matière sous l'état solide peut présenter des degrés d'organisation divers. Elle peut être *amorphe* ou *cristalline.* L'état cristallin de la matière est parfois visible à l'œil nu, mais, souvent, un examen au microscope ou au moyen de rayons X est nécessaire pour en déceler l'existence.

On verra plus loin que les trois états solide, liquide et gazeux de la matière résultent de degrés d'association différents entre les particules élémentaires constitutives de cette matière : les atomes et les molécules.

Atomes et molécules

Les différents corps purs qui existent dans la nature, malgré leur grande diversité, ne sont constitués que d'un nombre restreint d'éléments (une centaine). C'est sous forme d'*atomes* que les éléments entrent dans la composition des corps purs. Ce sont les « briques » qui permettent l'édification de l'architecture complexe de l'Univers.

Depuis l'essor de la chimie au XIXe siècle, on a cherché un classement permettant de regrouper les éléments ayant des propriétés analogues. Dès que l'on a su mesurer la masse de l'atome, on a cherché à relier ses propriétés chimiques à cette *masse atomique.* En fait, on s'est vite aperçu que des éléments de masse atomique voisine n'ont souvent pas de ressemblance chimique.

Plus que la masse atomique, le *nombre atomique,* qui sera défini plus tard, apparut comme fondamental dans la classification des éléments. En 1862, le Français Chancourtois disposait les éléments dans l'ordre des masses atomiques croissantes le long d'une hélice tracée sur un cylindre de façon à placer sur une même verticale les corps ayant des propriétés analogues (vis tellurique). Puis, en 1864, Newlands, en Angleterre, observait que, dans la disposition des éléments proposée par Chancourtois, les éléments placés l'un en face de l'autre étaient séparés par 8 intervalles. Il énonça alors la règle des octaves qui n'était malheureusement valable que pour une petite partie de la liste des éléments. C'est enfin en 1869 que le Russe Dimitri Ivanovitch Mendeleïev résolut complètement le problème de la classification périodique des éléments; il publia en 1871 une première table qui contenait les 63 éléments connus à l'époque.

Cette *table de Mendeleïev* comporte 8 colonnes de 12 lignes. Les éléments placés sur une même colonne ont des propriétés analogues. Pour faire cadrer sa classification avec sa théorie, Mendeleïev a dû laisser des cases vides. Ainsi, dans le groupe III, il prévoyait l'existence d'un « ékabore » (sous le bore) et d'un « ékaaluminium » (sous l'aluminium) et précisait leurs propriétés physico-chimiques; or, l'ékaaluminium fut découvert en 1875 par Lecoq de Boisbaudran et appelé gallium, l'ékabore en 1879 par Nilson et appelé scandium. Depuis, bon nombre d'autres éléments prévus par Mendeleïev ont été découverts.

Dans sa *forme classique,* la classification périodique comporte des périodes horizontales dans lesquelles les propriétés varient de façon continue, et des groupes verticaux subdivisés en sous-groupes *A* et *B* dans lesquels les éléments ont des propriétés similaires. Le groupe *IA* est celui des métaux alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, francium), le groupe *IIB* celui des métaux alcalino-terreux, le groupe *VIIB* celui des halogènes, etc. Depuis la forme classique, on a adopté

▼ *La* **table de Mendeleïev.**

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS (Mendeleïev, 1871)

Séries	Groupe I — R^2O	Groupe II — RO	Groupe III — R^2O^3	Groupe IV RH^4 RO^2	Groupe V RH^3 R^2O^5	Groupe VI RH^2 RO^3	Groupe VII RH R^2O^7	Groupe VIII — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 234	—	U = 240	—	— — — —

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS (forme classique)

Groupe	I A B	II A B	III A B	IV A B	V A B	VI A B	VII A B	VIII	O
Formes limites de combinaisons : a) dans les composés hydrogénés b) dans les composés oxygénés	M_2O	MO	M_2O_3	MH_4 MO_2	MH_3 M_2O_5	MH_2 MO_3	MH M_2O_7	MO_4 MO_2 MO	
Période très petite	**1** H 1,0080								**2** He 4,003
Première petite période	**3** Li 6,940	**4** Be 9,013	**5** B 10,82	**6** C 12,012	**7** N 14,008	**8** O 16,000	**9** F 19,00		**10** Ne 20,183
Seconde petite période	**11** Na 22,991	**12** Mg 24,32	**13** Al 26,98	**14** Si 28,09	**15** P 30,975	**16** S 32,066	**17** Cl 35,457		**18** Ar 39,944
Première grande période	**19** K 39,100 **29** Cu 63,54	**20** Ca 40,08 **30** Zn 65,38	**21** Sc 44,96 **31** Ga 69,72	**22** Ti 47,90 **32** Ge 72,60	**23** V 50,95 **33** As 74,91	**24** Cr 52,01 **34** Se 78,96	**25** Mn 54,94 **35** Br 79,916	**26** Fe 55,85 **27** Co 58,94 **28** Ni 58,71	**36** Kr 83,80
Seconde grande période	**37** Rb 85,48 **47** Ag 107,880	**38** Sr 87,63 **48** Cd 112,41	**39** Y 88,92 **49** In 114,82	**40** Zr 91,22 **50** Sn 118,70	**41** Nb 92,91 **51** Sb 121,76	**42** Mo 95,95 **52** Te 127,61	**43** Tc [99] **53** I 126,91	**44** Ru 101,1 **45** Rh 102,91 **46** Pd 106,4	**54** Xe 131,30
Troisième grande période	**55** Cs 132,91 **79** Au 197,0	**56** Ba 137,36 **80** Hg 200,61	**57 - 71** Σ La **81** Tl 204,39	**72** Hf 178,50 **82** Pb 207,21	**73** Ta 180,95 **83** Bi 209,00	**74** W 183,86 **84** Po 210	**75** Re 186,22 **85** At [210]	**76** Os 190,2 **77** Ir 192,2 **78** Pt 195,09	**86** Rn 222,0
Quatrième grande période	**87** Fr [223]	**88** Ra 226,05	**89 - 101** Σ Ac						

Σ La = Lanthanides

57 La; 138,92	**58** Ce; 140,13	**59** Pr; 140,92	**60** Nd; 144,27	**61** Pm; [145]	**62** Sm; 150,35	**63** Eu; 152,0	**64** Gd; 157,26	**65** Tb; 158,93	**66** Dy; 162,51	**67** Ho; 164,94	**68** Er; 167,27	**69** Tm; 168,94	**70** Yb; 173,04	**71** Lu. 174,99

Σ Ac = Actinides

89 Ac; 227	**90** Th; 232,05	**91** Pa; 231	**92** U; 238,07	**93** Np; [237]	**94** Pu; [242]	**95** Am; [243]	**96** Cm; [243]	**97** Bk; [249]	**98** Cf; [249]	**99** Es; [254]	**100** Fm; [255]	**101** Md; [256]	**102** No; —	**103** Lw. —

I.G.D.A.

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

(Représentation moderne)

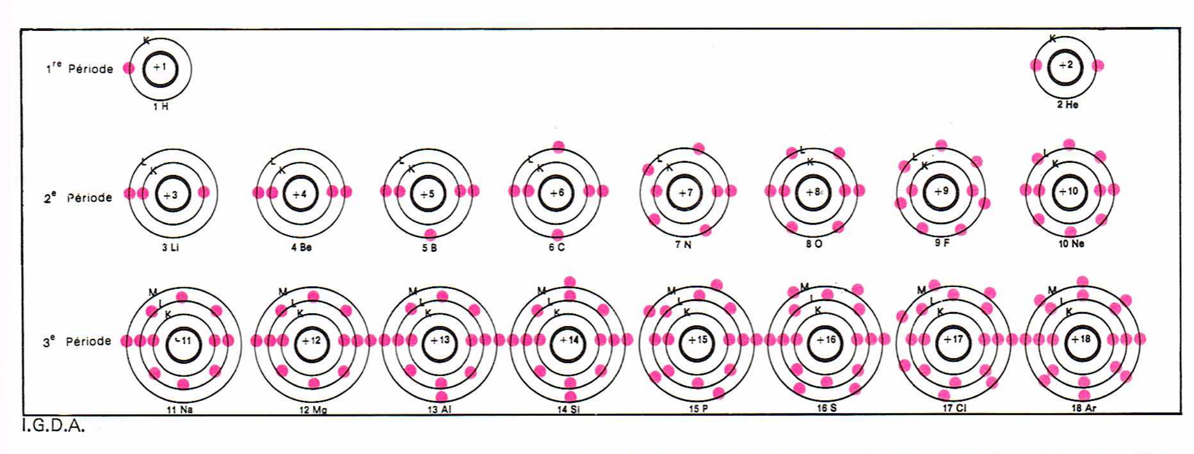
Eléments de transition

Eléments semi-métalliques

Période	Groupe A	Groupe A	Groupe A	Groupe A	Groupe A	Groupe A	Groupe A	Groupe VIII			Groupe B	Groupe B	Groupe B	Groupe B	Groupe B	Groupe B	Groupe B	Groupe
1 1s	1 H 1,008																	2 He 4,003
2 2s 2p	3 Li 6,940	4 Be 9,013											5 B 10,82	6 C 12,011	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,183
3 3s 3p	11 Na 22,991	12 Mg 24,32											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 34,457	18 Ar 39,944
4 4s 3d 4p	19 K 39,000	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,71	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,80
5 5s 4d 5p	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 99	44 Ru 101,1	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,91	54 Xe 131,30
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	72 Hf 178,50	73 Ta 180,95	74 W 183,86	75 Re 186,22	76 Os 192,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,09	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 210	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr 223	88 Ra 226,05	89 Ac 227															

Lanthanides 4f	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 145	62 Sm 150,35	63 Eu 152,0	64 Gd 157,26	65 Tb 158,93	66 Dy 162,51	67 Ho 164,94	68 Er 167,27	69 Tm 168,94	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
Actinides 5f	90 Th 232,05	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 243	97 Bk 249	98 Cf 249	99 E 254	100 Fm 255	101 Md 256	102 No 253	103 Lw —

I.G.D.A.



I.G.D.A.

◄ ***Représentation schématique des couches électroniques des éléments des trois premières périodes.***

différents *tableaux modernes,* dans lesquels on fait intervenir la structure corpusculaire de l'atome que nous verrons plus loin.

La classification périodique des éléments a été longtemps un instrument de prévision et a contribué largement à la rationalisation de la chimie. Les théories les plus modernes de la structure intime de la matière n'ont pas remis en cause cette géniale classification. Ainsi, les éléments connus, maintenant au nombre de 103, sont constitués de particules insécables de matière, les *atomes*.

L'atome

C'est la plus petite particule matérielle qui puisse être obtenue par fractionnement ou décomposition chimique d'une substance. Tous les atomes sont formés par trois sortes de particules appelées *particules élémentaires :*

— les *électrons,* ou *négatons,* particules de masse négligeable par rapport à celle de l'atome et chargées d'électricité négative;

— les *protons,* particules de masse non négligeable par rapport à celle de l'atome et chargées d'électricité positive;

— les *neutrons,* particules de masse presque égale à celle des protons mais ne portant aucune charge électrique, d'où leur nom.

La majeure partie de la masse d'un atome est concentrée dans son *noyau,* très petit par rapport à l'atome. Le noyau est composé de deux types de particules, les neutrons et les protons dont l'ensemble constitue les *nucléons*.

L'atome étant électriquement neutre, le nombre Z des électrons extérieurs au noyau est égal au nombre de protons du noyau. Z représente la charge nucléaire, c'est le *numéro atomique* ou *nombre atomique* de l'atome considéré. On désigne habituellement par N le nombre de neutrons contenus dans le noyau. Ainsi, le nombre total de nucléons du noyau est $Z + N = A$, A étant la *masse* (nombre de masse du noyau atomique de l'atome considéré).

Les éléments chimiques, représentés habituellement par des symboles E, peuvent aussi être désignés par $^{A}_{Z}E$ où A et Z ont les significations précédentes. Ainsi, l'azote, par exemple, est représenté par $^{14}_{7}N$; cela signifie que l'atome d'azote possède 7 protons et 7 neutrons, donc 14 nucléons.

L'atome de Bohr

Dans la représentation de l'atome proposée par Bohr, les électrons gravitent autour du noyau central sur des orbites rappelant celles que parcourent les planètes dans leur révolution autour des astres. L'ensemble de l'atome est électriquement neutre puisque les Z électrons sont en nombre égal au nombre de protons du noyau. De plus, les électrons planétaires ne peuvent se trouver que sur certaines orbites stables formant une suite discontinue. On dit que l'énergie de l'atome est quantifiée. On désigne les différentes *couches* renfermant des électrons par les lettres *K, L, M, N...* en partant du noyau. En général, les électrons ayant l'énergie la plus élevée sont les plus éloignés du noyau. La couche électronique la plus proche du noyau peut au maximum renfermer 2 électrons, la couche suivante 8 électrons.

L'hydrogène est le plus simple des atomes : son noyau ne renferme qu'un seul proton et pas de neutron, et, autour de ce proton, gravite un seul électron. L'élément suivant est l'hélium, dont le noyau est formé de 4 nucléons (2 protons et 2 neutrons) autour desquels gravitent 2 électrons.

Si l'on néglige le noyau, on peut classer les éléments en fonction de leur nombre croissant d'électrons. Ainsi, le lithium a 3 électrons périphériques, le béryllium 4, le bore 5, le carbone 6, etc. En classant les éléments en fonction de leur nombre croissant d'électrons, on retrouve la classification périodique des éléments proposée par Mendeleïev.

Théories modernes

Bien que le modèle de Bohr ait permis une vérification quantitative de l'énergie des radiations émises par l'atome d'hydrogène et quelques autres atomes simples, il s'est révélé incapable d'expliquer le comportement spectral d'éléments plus complexes. Par ailleurs, la découverte des propriétés ondulatoires des atomes et des électrons a rendu caduque l'hypothèse de Bohr. La représentation pourtant si séduisante de l'électron « planète » gravitant autour du noyau devait être battue en brèche par Davisson et Germer en 1926.

Ces deux expérimentateurs montrèrent en effet qu'un faisceau d'électrons frappant des cristaux d'oxyde de nickel produisait des effets de diffraction similaires à ceux des rayons X. Ce phénomène ne pouvait s'expliquer que par un comportement ondulatoire de l'électron. Cela du reste ne faisait que démontrer expérimentalement la dualité onde-particule proposée trois ans plus tôt par de Broglie.

Ainsi, l'électron ne peut être représenté comme un grain de matière en mouvement autour d'un atome central. On ne peut déterminer ni la vitesse ni la direction d'un électron, mais la probabilité qu'il y a de le trouver dans un certain volume de l'espace situé autour du noyau et que l'on appelle *orbitale*. L'impossibilité de déterminer avec précision la position et la vitesse d'un électron relève du *principe d'incertitude* formulé par Heisenberg.

Dans une orbitale, ou *nuage électronique,* la probabilité de présence de l'électron est appelée *densité électronique*. Elle peut être déterminée à l'aide d'une équation, proposée par Schrödinger, et appelée *fonction d'onde*. Comme dans le modèle de Bohr, les électrons se trouvent autour du noyau à des niveaux d'énergie déterminés.

◄ ***Page ci-contre, en haut,* la classification périodique *dans sa* forme classique; *en bas, dans l'une de ses* représentations modernes.**

ORBITALES ATOMIQUES

Couche	Nombres quantiques n	l	m	Symbole général	Symbole spécifique
K	1	0	0	$1s$	$1s$
	2	0	0	$2s$	$2s$
L	2	1	0		$2p_z$
	2	1	1	$2p$	$2p_x$
	2	1	—1		$2p_y$
	3	0	0	$3s$	$3s$
	3	1	0		$3p_z$
	3	1	1	$3p$	$3p_x$
	3	1	—1		$3p_y$
M	3	2	0		$3d_{z^2}$
	3	2	1	$3d$	$3d_{xz}$
	3	2	—1		$3d_{yz}$
	3	2	2		$3d_{x^2-y^2}$
	3	2	—2		$3d_{xy}$

I.G.D.A.

◄ ***Tableau des orbitales atomiques, caractérisées par leurs nombres quantiques.***

CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES DES ATOMES DES ÉLÉMENTS

Symbole	Numéro atomique (Z)	NOMBRE ET DISTRIBUTION DES ÉLECTRONS																		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9						
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6			2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2

I.G.D.A.

Dans l'ordre d'énergie croissante, c'est-à-dire de stabilité décroissante, les niveaux énergétiques sont désignés par les symboles suivants : 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*...

La forme géométrique des orbitales varie suivant la valeur de leurs *nombres quantiques,* qui sont :

— *n*, le nombre quantique principal : il est représenté par des nombres entiers 1, 2, 3, 4, etc. Il correspond (au moins pour les faibles valeurs de *n*) aux orbites de l'atome de Bohr. A chaque nombre *n* correspond un niveau d'énergie déterminé, et les électrons se répartissent autour du noyau suivant ces niveaux croissants d'énergie.

— *l*, le nombre quantique azimutal : on peut le considérer comme le moment angulaire de l'électron, bien qu'en mécanique quantique ce concept ne soit pas défini, puisqu'on ne peut représenter l'électron comme un corps ayant une position et une vitesse. Pour la première orbitale de chaque niveau (pour chaque nombre *n*), le moment angulaire est nul, il s'agit des orbitales *s*. Les valeurs possibles de *l* sont limitées par celles de *n*. Ainsi, *l* peut avoir pour valeur 0, 1, 2, 3... *n* — 1, mais pas au-delà. Par exemple, si $n = 3$, les valeurs de *l* peuvent être 0, 1, et 2, à l'exclusion d'autres valeurs.

— m_l, le nombre quantique magnétique : il indique comment le moment angulaire orbital est orienté par rapport à une direction fixe. Ses valeurs peuvent être :

$$m = \pm l ; \pm l - 1 ; \pm l - 2, \ldots 0.$$

Ainsi, si :

$$l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2.$$

— m_s, le nombre quantique de spin : ce nombre est, comme le précédent, en relation avec les propriétés magnétiques, mais ne représente que le moment angulaire inhérent de l'électron et ne peut prendre que deux valeurs :

$$+\frac{1}{2} \text{ et } -\frac{1}{2}.$$

En introduisant comme constantes ces nombres quantiques, on peut résoudre l'équation de Schrödinger, et les solutions que l'on obtient sont les orbitales de fonction d'ondes plus souvent appelées orbitales. Les résultats obtenus peuvent être représentés graphiquement en indiquant la distribution radiale de la probabilité de trouver un électron dans une région de l'espace. Ces solutions peuvent être portées sur des axes cartésiens *(x, y, z)*, et l'on obtient des figures de révolution autour des axes qui sont les orbitales atomiques. Ces figures représentent les régions de l'espace où la probabilité de trouver un électron est maximale.

Selon le *principe d'exclusion de Pauli,* chaque orbitale atomique ne peut renfermer plus de 2 électrons, et lorsque ces 2 électrons sont présents, ils sont obligatoirement de spin opposé (antiparallèles). La population électronique d'une orbitale (voir tableau p. 19) peut donc être 0, 1 ou 2. Ainsi le premier niveau ($n = 1$) ne peut renfermer au maximum que 2 électrons, le second niveau 8 électrons, le troisième 18, le quatrième 32. Chaque niveau est divisé en sous-niveaux *s*, *p*, *d* et *f*. Le tableau ci-contre indique pour les 98 premiers éléments la répartition des électrons *s*, *p*, *d* et *f* dans les différents niveaux (1, 2... 7). Le premier niveau, n'ayant qu'une orbitale *s*, ne peut donc renfermer que 2 électrons. Le niveau 2 renferme au maximum 2 électrons *s* et $3 \times 2 = 6$ électrons *p*, soit 8 électrons, et ainsi de suite.

D'après la *règle de Hund,* les électrons d'un même sous-niveau tendent à avoir le même spin. Cela se conçoit aisément puisque les électrons se repoussent mutuellement et préfèrent occuper des orbitales séparées. Les électrons remplissent donc les orbitales libres tant qu'il en existe, et, lorsqu'ils sont contraints d'occuper une même orbitale, leurs spins sont opposés. Ce remplissage progressif des orbitales, en respectant la règle de Hund, est appelé *principe Aufbau* (de l'allemand : construction).

La configuration spatiale des orbitales atomiques permet, comme on le verra plus loin, de rendre compte des liaisons interatomiques et de la géométrie des molécules.

Les orbitales *s* sont des sphères ayant pour centre le noyau de l'atome ; les orbitales *p* sont des sphères accolées et dirigées selon les axes cartésiens, elles sont donc au nombre de 3 et sont désignées par p_x, p_y et p_z, les orbitales *d*, au nombre de 5, sont dirigées suivant l'axe des *z* (d_{z^2}), suivant les axes *x* et *y* ($d_{x^2-y^2}$), ou entre les

◀ *Représentation schématique de la configuration spatiale des orbitales.*

I.G.D.A.

axes cartésiens (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) [schéma ci-dessus]. Les orbitales *f*, au nombre de 7, sont plus complexes encore et ne seront pas détaillées ici.

Ainsi, la matière solide, liquide ou gazeuse qui nous entoure est formée de 90 éléments dont les propriétés chimiques sont liées au nombre des électrons périphériques existant autour d'un noyau positif formé de protons et de neutrons. Les électrons les plus réactifs, c'est-à-dire ceux qui sont situés à la périphérie des atomes, vont participer à la liaison de ces atomes entre eux pour former des édifices plus complexes : les *molécules*.

La molécule

Les atomes existent rarement à l'état libre mais se combinent entre eux pour former des *molécules*. La combinaison des atomes entre eux résulte du remaniement concerté des électrons périphériques, certains de ces électrons assurant un lien entre les atomes. La liaison chimique consiste en une mise en commun d'électrons entre deux atomes identiques ou différents. Le réarrangement électronique qui permet la liaison chimique peut avoir lieu de trois manières différentes.

— Les électrons peuvent être cédés par l'atome : il se forme alors un ion positif.

— Inversement, l'atome peut recevoir d'un autre atome un électron supplémentaire : il se forme dans ce cas un ion négatif.

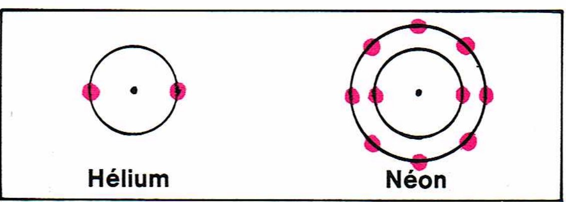
— Enfin les électrons peuvent être mis en commun entre deux atomes.

Tous les atomes ne présentent pas la même facilité de réarrangement de leurs électrons pour se lier à d'autres atomes. Pour certains d'entre eux, en effet, les orbitales qui énergétiquement seraient accessibles à des électrons de liaison sont déjà occupées, c'est le cas par exemple de l'hélium et du néon qui existent sous forme d'atomes isolés (gaz monoatomiques). Pour d'autres éléments, bien qu'ils possèdent des orbitales à un niveau énergétique convenable pour former des liaisons, celles-ci n'interviennent pas. Il s'agit dans ce cas d'une impossibilité énergétique; en effet, le réarrangement électronique correspondant à la liaison interatomique n'apporterait pas le gain de stabilité qu'il fournit dans les autres cas. C'est le cas du mercure dont les atomes restent isolés tant à l'état liquide que gazeux.

La liaison ionique

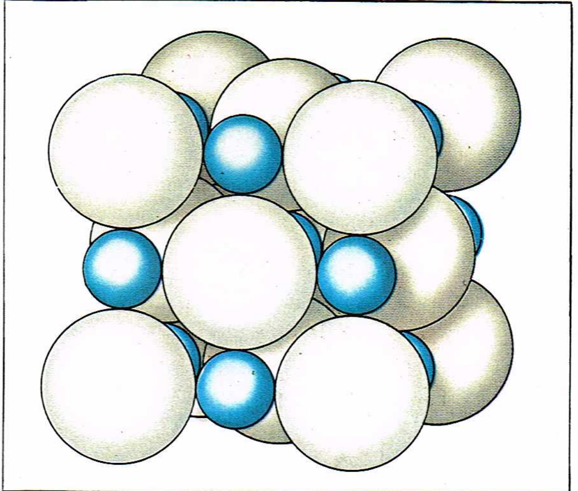
Lorsqu'un atome neutre gagne ou perd un ou plusieurs électrons, il acquiert une charge négative ou positive. La particule chargée ainsi formée est un *ion*, l'ion positif étant le *cation*, l'ion négatif l'*anion*.

Par exemple, lorsque le sodium, qui n'a qu'un électron dans son orbitale 3*s*, perd cet unique électron périphérique, il se transforme en cation Na^+ dont la structure électronique est celle du néon, le gaz rare le plus proche du sodium dans la classification périodique. Si le fluor acquiert un électron supplémentaire, il devient l'anion F^- qui a aussi la structure électronique du néon. La réunion des deux ions de charges opposées conduit à un composé,



Richard Colin

◀ *Le réarrangement électronique n'est pas facile dans le cas de l'hélium et du néon dont la couche périphérique est saturée.*



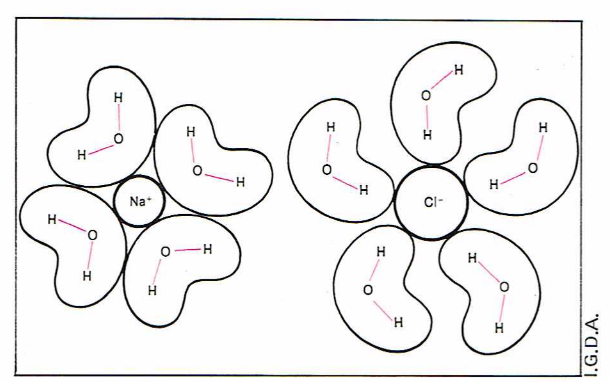
I.G.D.A.

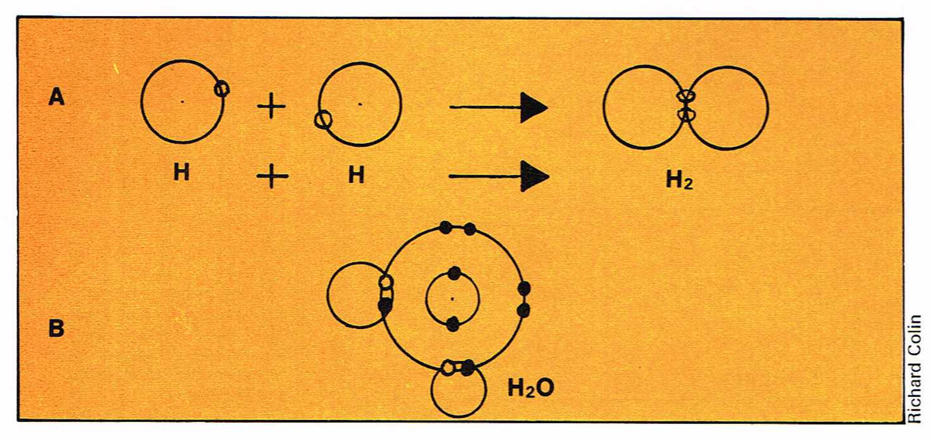
◀ *Représentation de la structure cristalline du chlorure de sodium (NaCl), caractérisée par une liaison ionique : en bleu, les ions Na^+; en blanc, les ions Cl^-. La répartition ordonnée de ces ions ne dépend pas de la liaison ionique, qui n'est pas directionnelle.*

le fluorure de sodium (NaF). Ainsi, lorsqu'on fait réagir le fluor (élément fortement électronégatif) avec le sodium (élément fortement électropositif), une violente réaction a lieu qui conduit à la formation de NaF. Il en est de même avec le sodium et le chlore pour la formation du chlorure de sodium. Ces composés ioniques sont formés d'ions Na^+ et Cl^- (ou F^-) en nombre égal maintenus dans une structure cristalline cubique grâce aux forces d'attractions électrostatiques.

Les éléments des groupes *I* et *II* réclament une énergie relativement faible pour le passage de leurs atomes aux cations correspondant à une seule charge (groupe *I*) ou à deux charges électriques (groupe *II*). Cependant, il est beaucoup plus difficile de former les cations trivalents des éléments du groupe *III*. Il en résulte que, bien qu'il existe des structures solides dans lesquelles on rencontre des ions à trois et même plus de trois charges positives, elles ne sont pas aussi répandues que celles des éléments des groupes *I* et *II*. On remarque aussi que les ions négatifs les plus stables portent une ou deux charges négatives, plus rarement trois. C'est le cas des anions halogènes du groupe *VII* (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), des oxydes O^{--}, des sulfures S^{--}, ions doublement chargés des éléments du groupe *VI*, des oxyanions tels que NO_3^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}, etc.

▶ *Exemple d'ion solvaté où les molécules d'eau forment des agrégats autour de l'ion (Na^+ ou Cl^-).*





▲ *Ci-dessus, la plus simple des molécules à liaison covalente : la molécule d'hydrogène (A); la molécule d'eau (B) résulte de deux liaisons covalentes. A droite, le recouvrement des deux orbitales 1s de chaque atome H conduit à une orbitale moléculaire.*

Beaucoup de ces composés ioniques sont solubles dans l'eau et permettent, grâce à leurs ions, le passage du courant électrique; ce sont alors des *électrolytes*. Les composés ioniques mis en solution dans l'eau sont dissociés en leurs ions qui sont entourés des molécules d'eau, lesquelles, grâce à leur polarité, forment des agrégats moléculaires autour de l'ion. On dit alors que l'*ion* est *solvaté*.

La liaison covalente

Elle est formée par la mise en commun d'électrons appartenant primitivement à chacun des partenaires de la liaison.

La plus simple des molécules à liaison covalente est la molécule d'hydrogène H_2. Cette molécule ne résulte pas de l'attraction électrostatique d'un proton H^+ et d'un anion H^-, mais de la mise en commun des deux électrons des atomes isolés. De même, la molécule d'eau résulte de deux liaisons covalentes entre un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène.

Lorsque deux atomes sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que leurs orbitales puissent se recouvrir, il se produit des interactions électrostatiques (répulsions entre électrons, répulsions entre noyaux et attractions noyaux-électrons). La liaison covalente a lieu lorsque l'ensemble des forces de répulsion est inférieur à l'ensemble des forces d'attraction, et l'attraction résultante est obtenue grâce à une redistribution des charges qui correspond à une augmentation de la densité électronique entre les deux noyaux. Le nuage électronique agit comme un écran entre les deux noyaux et contribue à diminuer la force de répulsion entre ceux-ci.

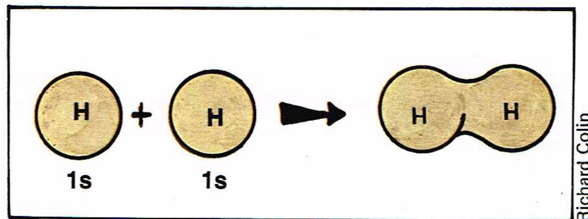
La différence essentielle entre la liaison ionique et la liaison covalente est que, dans la première, bien que le nombre des charges positives soit égal au nombre des charges négatives, on ne peut parler de molécule réelle mais seulement d'un arrangement ordonné des ions donnant des cristaux de taille indéfinie. On ne peut donner dans le cas des composés ioniques que des formules empiriques. Ainsi la formule NaCl ne représente pas une molécule de chlorure de sodium formée d'un ion chlore et d'un ion sodium. Par contre, les molécules à liaison covalente sont de véritables entités dans lesquelles les liaisons entre atomes sont très fortes, mais qui possèdent peu d'attractions entre elles. C'est la raison pour laquelle la plupart des composés n'ayant que des liaisons covalentes sont des gaz, des liquides ou des solides à faible température de fusion.

● *Représentation dans l'espace des molécules à liaison covalente*

Les molécules sont rarement planes, et leur structure tridimensionnelle résulte du recouvrement d'orbitales ayant des volumes et des positions bien définis dans l'espace. La liaison chimique covalente schématisée précédemment comme la mise en commun d'électrons est due, en fait, au recouvrement des orbitales atomiques des deux atomes de la liaison. Chacune des orbitales atomiques pouvant renfermer jusqu'à 2 électrons, on doit considérer que, lorsque la liaison met en jeu plus de 2 électrons (3 ou 4), les électrons supplémentaires passent dans une orbitale qui ne participe pas à la liaison.

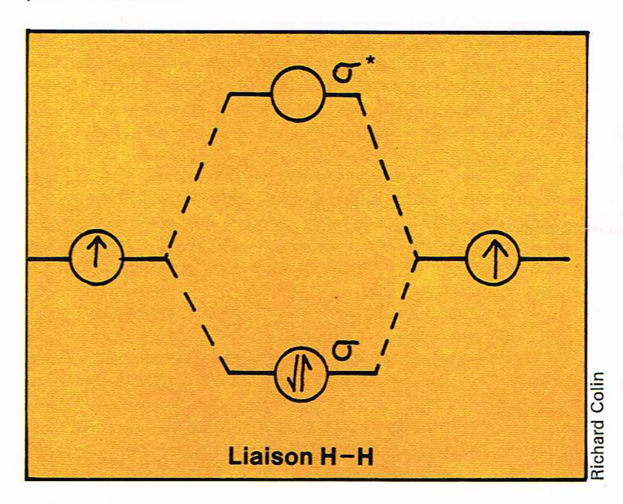
Deux orbitales atomiques qui se recouvrent se combinent pour donner une orbitale moléculaire σ liante de basse énergie qui assure la liaison, et une orbitale antiliante σ*, de plus haute énergie, qui contribue à la répulsion des atomes et non à leur liaison.

Dans la plus simple des molécules, celle de l'hydrogène, le recouvrement des deux orbitales 1*s* de chaque atome H conduit à une orbitale moléculaire dans laquelle, autour des deux noyaux, la densité électronique est variable, et maximale entre les deux noyaux.



Dans la molécule d'hydrogène H_2, les deux électrons de liaison sont dans une orbitale liante de basse énergie; la molécule est très stable, il faut fournir 104 kcal d'énergie pour la détruire.

▶ *Représentation schématique de la formation des orbitales liante (σ) et antiliante (σ*).*



Dans certaines conditions, on peut observer dans l'hydrogène en phase vapeur des ions moléculaires H_2^+, c'est-à-dire des molécules d'hydrogène ayant perdu un électron. Dans ce cas, la liaison σ ne comporte qu'un seul électron, et la stabilité de la molécule est moins grande (il suffit de 61 kcal pour la rompre avec formation d'un atome d'hydrogène et d'un proton). Par contre, l'ion H_2^-, c'est-à-dire la molécule d'hydrogène ayant acquis un électron, est instable, car, la liaison devant comporter trois électrons, le troisième doit aller dans l'orbitale antiliante.

Si l'on envisage des éléments à orbitale *p* (parmi ceux-ci, le carbone est particulièrement important), les recouvrements, se faisant avec des orbitales dirigées dans l'espace, vont conduire à des *angles de liaison*. On peut dire d'une façon générale que la liaison sera d'autant plus stable que le recouvrement des orbitales sera plus important.

Les orbitales *p* étant dirigées selon les axes cartésiens, on doit s'attendre à ce que les liaisons qu'elles formeront avec l'hydrogène fassent entre elles des angles de 90°.

Or, dans le cas de la molécule d'eau, par exemple, dans laquelle les deux orbitales $2p_x$ et $2p_z$ de l'atome d'oxygène se recouvrent avec l'orbitale $1s$ des deux atomes d'hydrogène, du fait de la répulsion de ces derniers, l'angle est supérieur à 90°. Dans le cas du carbone, on doit alors faire intervenir la notion d'hybridation des orbitales.

● *L'hybridation des orbitales. Cas du carbone*

Les orbitales *s* et *p* de certains éléments (dont le carbone) peuvent se combiner entre elles et conduire à de nouvelles orbitales *sp*. Ainsi l'orbitale $2s$ du carbone et les trois orbitales *p* (dont une est vacante) peuvent fournir quatre nouvelles orbitales désignées par sp^3 et orientées du centre aux sommets d'un tétraèdre. Il résulte de cette hybridation que les angles que font entre elles les quatre orbitales sp^3 sont égaux à 109° 28'.

Lorsque le carbone est lié à quatre atomes d'hydrogène, il se forme la molécule de méthane CH_4. Dans cette molécule, les quatre liaisons covalentes C—H résultent du recouvrement d'une orbitale sp^3 du carbone avec l'orbitale sphérique $1s$ de l'hydrogène. Lorsque deux atomes de carbone sont liés entre eux, comme dans la molécule d'éthane, par exemple : $H_3C—CH_3$, la liaison covalente C—C résulte du recouvrement axial de deux orbitales sp^3 appartenant chacune à un atome de carbone.

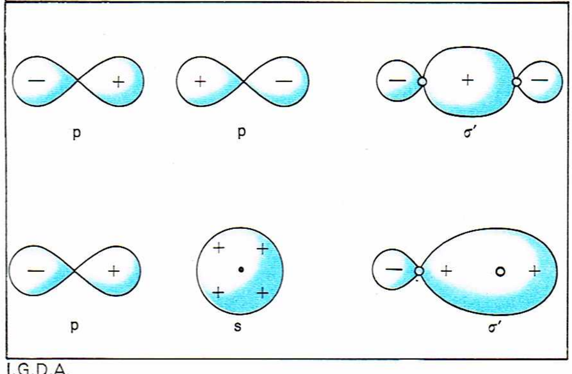
Le carbone peut aussi présenter un autre type d'hybridation, il s'agit de l'hybridation sp^2. Dans ce cas, l'orbitale $2s$ du carbone est hybridée avec deux orbitales $2p$ pour former trois orbitales coplanaires faisant entre elles un angle de 120°. La troisième orbitale *p*, qui ne participe pas à l'hybridation, est perpendiculaire au plan des trois premières, et ses lobes sont dispcsés de part et d'autre du plan.

Ainsi, dans une molécule comme l'éthylène : $H_2C{=}CH_2$ quatre orbitales sp^2 assurent les liaisons covalentes avec les quatre atomes d'hydrogène, deux orbitales sp^2 se recouvrent et forment la liaison σ C—C, comme dans le cas de l'éthane, et les deux orbitales non hybridées, perpendiculaires au plan de la molécule, se recouvrent latéralement. Ce recouvrement latéral d'orbitales fournit un nouveau type de liaison appelé liaison π. Ainsi, dans la molécule d'éthylène, les deux liaisons qui lient les atomes de carbone sont de nature différente. L'une, la liaison σ, qui résulte d'un recouvrement axial d'orbitale, est « solide » et assure la stabilité de la molécule ; l'autre, la liaison π, est plus aisée à ouvrir sous l'influence de réactifs divers en raison de son recouvrement latéral.

Outre les conséquences de l'existence d'une liaison sur la réactivité chimique, on peut prévoir qu'elle limitera la rotation des atomes autour de leur axe de liaison.

Dans le cas de la liaison σ C—C, la rotation est libre et ne modifie pas la géométrie de la molécule. Par contre, dans le cas d'une liaison π la rotation demanderait une dépense d'énergie pour désaccoupler les deux orbitales. La liaison est donc rigide et explique l'existence d'isomères dont il sera question au chapitre des oléfines.

Un troisième et dernier mode d'hybridation du carbone est l'hybridation *sp* que l'on rencontre, par exemple, dans la molécule d'acétylène $HC{\equiv}CH$. Dans ce cas, l'orbitale $2s$ du carbone est hybridée avec son orbitale $2p$ vacante. Les deux atomes de carbone sont liés par un recouvrement



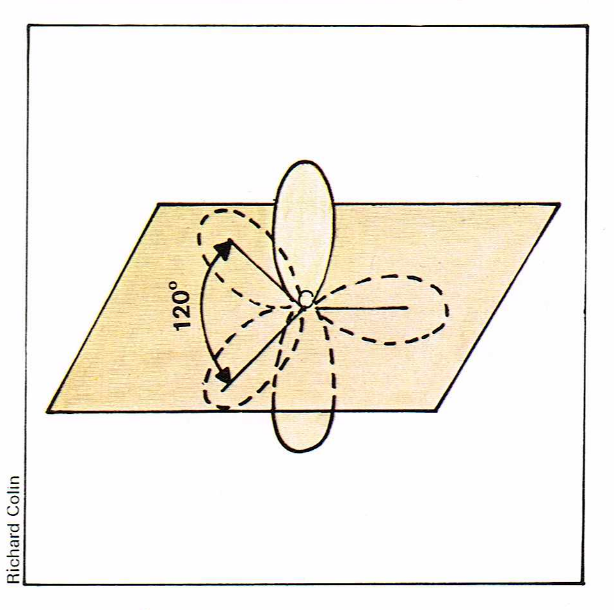
I.G.D.A.

◀ ***Diagramme de formation de deux orbitales moléculaires simples à partir d'orbitales atomiques.***

109°28

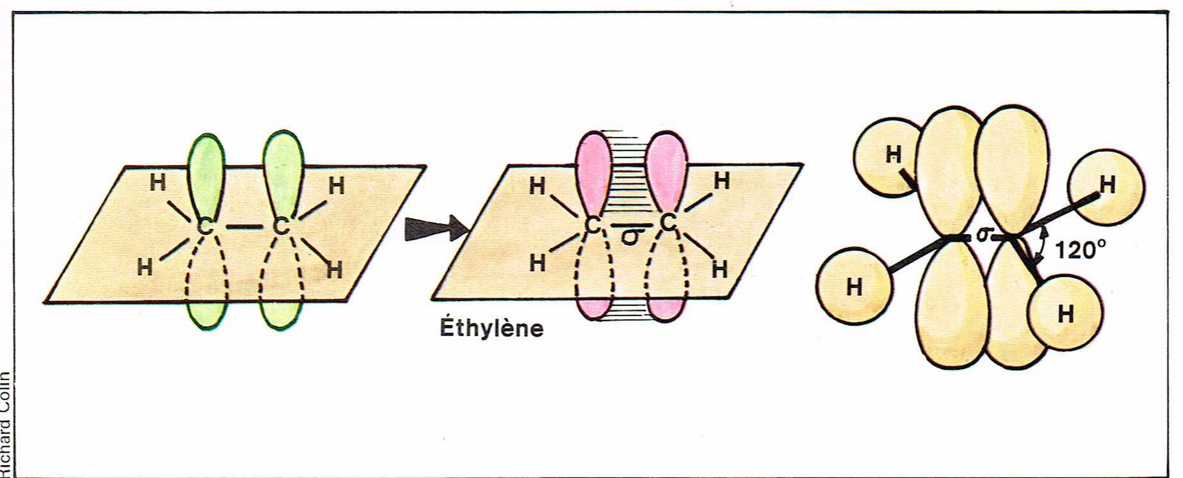
Richard Colin

◀ ***L'hybridation des orbitales dans le cas du carbone conduit à la formation, entre les 4 orbitales sp³, de 4 angles égaux à 109° 28' chacun.***



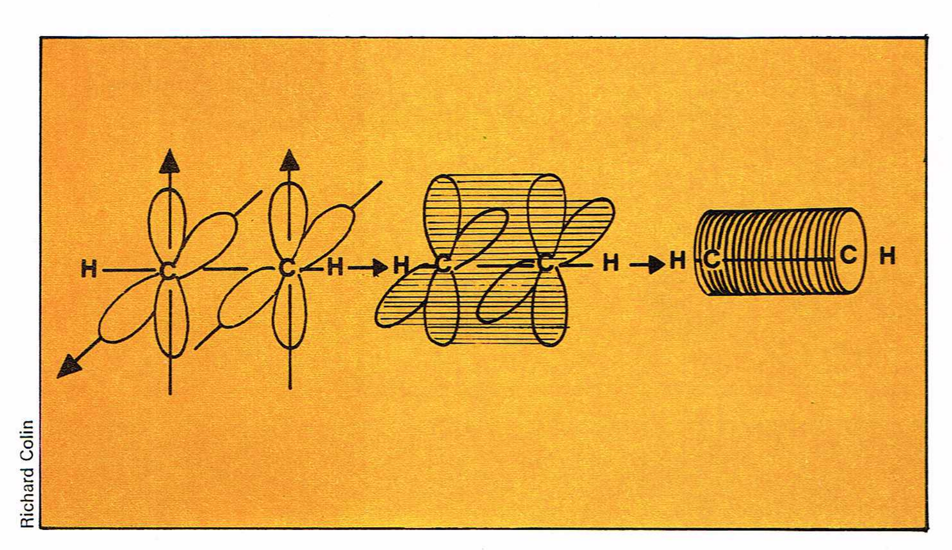
Richard Colin

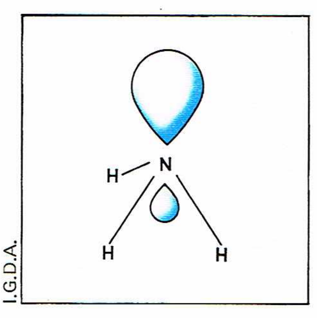
◀ ***L'hybridation sp² du carbone.***



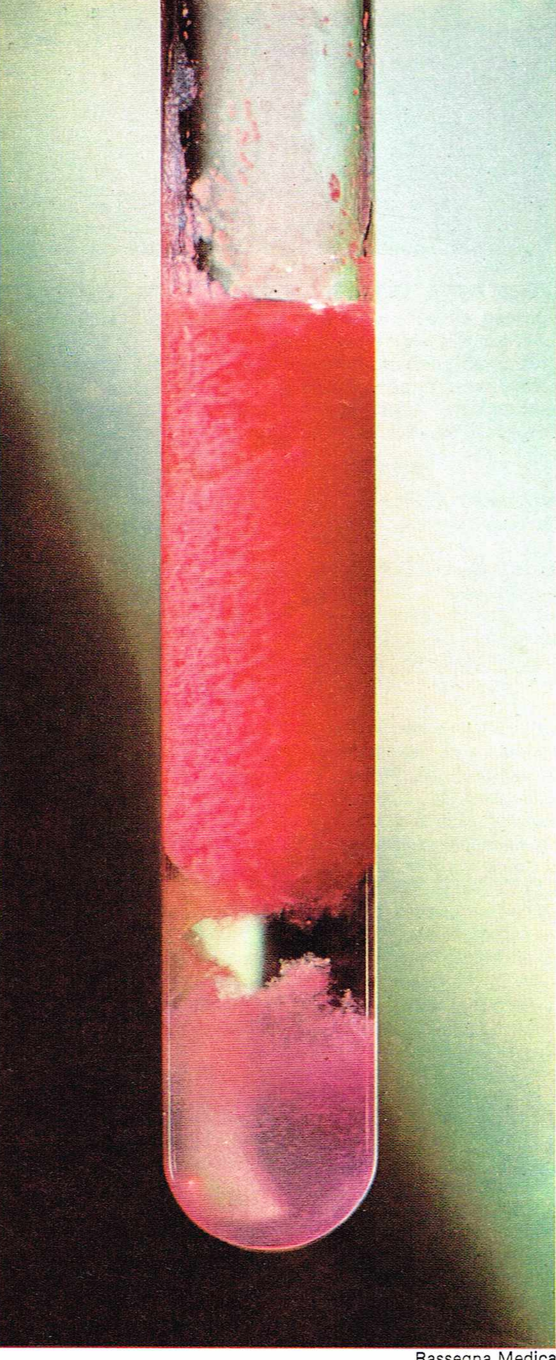
Richard Colin

◀ ***Dans le cas de l'éthylène, les deux liaisons qui lient les atomes de carbone sont de nature différente : deux orbitales sp² se recouvrent et forment la liaison σ C-C ; les deux autres orbitales perpendiculaires au plan de la molécule se recouvrent latéralement et forment une liaison π.***





▲ *Structure de la molécule d'ammoniac : noter qu'il reste une orbitale libre pour une liaison ultérieure.*



▶ *A gauche, la précipitation du complexe nickel-diméthylglyoxime, rouge. Ce complexe est utilisé dans l'analyse quantitative du nickel. A droite, les trois types de liaisons interatomiques les plus importantes.*

axial des orbitales *sp* (liaison σ), les deux orbitales *p* non hybridées de chaque atome de carbone se recouvrent latéralement et forment deux liaisons π. En fait, cette structure électronique est telle qu'on peut se représenter la molécule d'acétylène comme deux atomes de carbone alignés avec deux atomes d'hydrogène, la liaison σ des deux atomes de carbone étant entourée d'une sorte de « manchon » électronique. Comme dans le cas de l'éthylène, l'ouverture des deux liaisons π assure une excellente réactivité chimique, mais la structure linéaire de la molécule exclut toute possibilité d'isomères.

L'hybridation d'orbitales d'autres atomes que le carbone est possible. Ainsi, à titre d'exemple, dans la molécule d'ammoniac : NH_3, il s'agit d'hybridation sp^3, mais une des quatre orbitales hybrides est occupée par un doublet électronique existant à l'origine dans l'atome d'azote.

La liaison de coordination

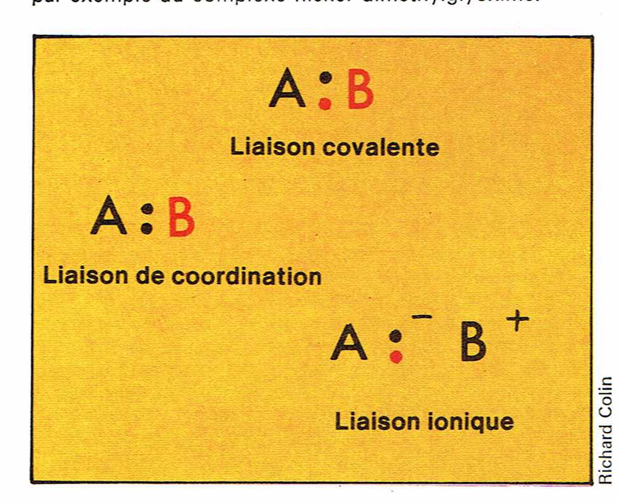
La covalence n'est pas limitée au cas précédent dans lequel chacun des atomes de la liaison fournit un électron. La possibilité existe qu'une molécule, un ion ou un atome ayant un doublet électronique libre le cède à une autre molécule, ion ou atome ayant une orbitale vacante. Dans ce cas, la liaison est encore assurée par *deux électrons,* mais ceux-ci ne proviennent que d'*un des atomes.* Ainsi, l'oxyde de carbone CO possède un doublet électronique qu'il peut aisément céder à des atomes ou à des ions métalliques. La liaison de coordination qui se forme entre CO et le fer de l'hémoglobine du sang explique l'action toxique et parfois mortelle de ce gaz. De nombreux composés formés par l'interaction de molécules donneuses avec des espèces acceptrices sont groupés sous le nom de composés de coordination. Les liaisons covalentes de coordination, encore appelées *liaisons donneur-accepteur,* ont une grande importance en chimie et en particulier en catalyse, comme on le verra plus loin.

Un des exemples les plus simples de liaison de coordination est celle que donne l'ammoniac, NH_3, lorsqu'on le dissout dans de l'eau pour former l'hydroxyde d'ammonium. Dans ce cas, le doublet électronique libre de la quatrième orbitale hybride sp^3 de l'azote fournit deux électrons à l'orbitale vacante $1s$ de l'ion H^+ :

$$H_3N\colon + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

Lorsqu'elle est formée, la liaison de coordination n'est pas différente des liaisons covalentes formées par échanges d'électrons. Ainsi, dans l'ion ammonium NH_4^+, les quatre atomes d'hydrogène sont à la même distance de l'atome d'azote.

La formation de complexes de coordination entre certaines molécules organiques et des ions métalliques est mise à profit pour l'analyse quantitative. C'est le cas par exemple du complexe nickel-diméthylglyoxime.



La liaison métallique

En plus de ces trois types classiques de liaisons, il existe une liaison d'un type un peu particulier ; c'est la liaison métallique que l'on rencontre chez certains éléments à caractères particuliers que l'on appelle les *métaux.*

La liaison métallique est une liaison covalente qui s'étend dans trois dimensions sur une suite infinie d'atomes de métal. Dans la liaison métallique, le nombre

des électrons de valence est beaucoup trop faible pour assurer à chaque atome une couche électronique complète. De plus, les électrons de liaison dans un métal sont liés de façon si lâche avec chaque atome du métal qu'ils sont pratiquement libres de se déplacer dans l'ensemble de la structure.

Les électrons utilisés pour former la liaison métallique sont ceux qui sont les moins liés à chaque atome : ce sont les électrons de plus haut niveau d'énergie, c'est-à-dire ceux des couches périphériques. Ce qui reste lorsque les électrons périphériques ont été utilisés pour la liaison métallique, c'est un ion positif. Ainsi, un cristal métallique peut être considéré comme formé d'atomes chargés positivement, encastrés dans une sorte de matrice de charges négatives que sont les électrons des orbitales moléculaires entourant les charges positives. Si la quantité d'électrons cédés par chaque atome pour former ce flot d'électrons délocalisés est grande, la force entre les atomes et les électrons délocalisés sera grande. Un tel métal sera relativement dur et aura une température de fusion élevée. Par contre, les métaux qui ont peu d'électrons dans leurs couches externes (sodium, calcium, aluminium) seront relativement mous et auront des températures de fusion basses. Si les métaux conduisent le courant électrique, c'est grâce à la mobilité des électrons dans cette structure que l'on peut assimiler à des orbitales moléculaires macroscopiques.

Les dimensions de l'atome

La masse atomique

Les chimistes ont observé depuis longtemps qu'il existe des relations pondérales précises lorsque des réactions chimiques se produisent. C'est ainsi que, dès 1799, Proust énonçait la loi des proportions constantes (ou définies) : « Les différents échantillons d'une substance pure contiennent toujours les mêmes proportions d'éléments. » Puis Dalton, en 1803, formulait la loi des proportions multiples : « Si deux éléments sont susceptibles de s'unir entre eux de plusieurs façons (pour donner des composés différents), les masses de l'un de ces éléments qui s'unissent à la même masse de l'autre sont dans un rapport simple. »

On définit alors la masse atomique relative moyenne des éléments. Cette masse était relative, car elle était rapportée à celle de l'oxygène dont la masse est 16. Depuis 1961, la base des masses atomiques est celle du carbone considérée comme égale à 12,000 00. Elle est moyenne, car elle se rapporte à la composition isotopique habituelle de chaque élément.

Mais on n'a pas poursuivi longtemps la détermination des masses atomiques en comparant grâce à la balance de laboratoire les poids des composés obtenus par réaction de différents éléments. C'est le spectrographe de masse qui a permis de déterminer avec une précision remarquable les masses atomiques des éléments en se fondant sur le carbone comme élément de référence de masse 12.

Les masses atomiques, étant mesurées par rapport à un élément standard, le carbone, ne représentent que des rapports, donc des nombres abstraits. En fait, le spectrographe de masse permet de mesurer avec une très grande précision la masse des atomes; ainsi l'atome d'hydrogène, dont la masse atomique relative est de 1,008, pèse en réalité $1{,}673 \times 10^{-24}$ g. Des masses aussi faibles impliquent des nombres énormes d'atomes dans la plus petite particule de matière. L'étude quantitative des réactions chimiques ne pouvant se faire en raisonnant sur des nombres aussi compliqués, on a décidé de fixer une fois pour toutes un très grand nombre de molécules correspondant à un poids raisonnable de l'ordre de la dizaine de grammes. L'atome de référence étant à l'époque l'oxygène, dont on avait fixé la masse à 16, sachant par ailleurs que la masse réelle de l'atome est $2{,}6 \cdot 10^{-23}$ g, le nombre d'atomes réels dans une mole d'atomes d'oxygène est :

$$16 : 2{,}6 \cdot 10^{-23} = 6{,}023 \cdot 10^{23}.$$

C'est le *nombre d'Avogadro*.

Ainsi, l'atome-gramme d'un élément correspond à la masse de $6{,}023 \times 10^{23}$ atomes de cet élément, soit six cent deux mille milliards d'atomes de cet élément. La masse de l'atome-gramme d'un élément est appelée masse atomique.

Pour les molécules, on définit la molécule-gramme ou mole comme étant constituée de $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ molécules identiques. La masse moléculaire d'un composé se calcule en faisant la somme des masses atomiques des atomes qui le composent. Ainsi la masse moléculaire de l'eau, de formule H_2O, est égale à :

$$(1{,}008 \times 2) + 16{,}0 = 18{,}016.$$

Ainsi, la formule d'un corps, l'eau par exemple, montre non seulement que l'eau est formée de deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène, mais aussi qu'elle est triatomique, c'est-à-dire qu'elle renferme deux atomes d'hydrogène pour un seul d'oxygène. Par ailleurs, cette formule exprime le fait que 2,016 g d'hydrogène sont liés à 16 g d'oxygène et que la masse de la molécule-gramme d'eau est 18,016. Cependant ces formules ne donnent aucune indication sur la taille et la forme des molécules.

La taille des atomes

La taille des atomes est connue avec moins de précision que leur masse, particulièrement pour les atomes à l'état liquide ou gazeux. A l'état solide, la diffraction des rayons X permet de déterminer la taille des atomes. Le rayon atomique des atomes que nous connaissons va de $0{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm pour l'hydrogène à $4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm pour le césium. La taille des atomes n'est pas proportionnelle à leur masse atomique mais varie périodiquement à mesure que la masse de l'atome augmente.

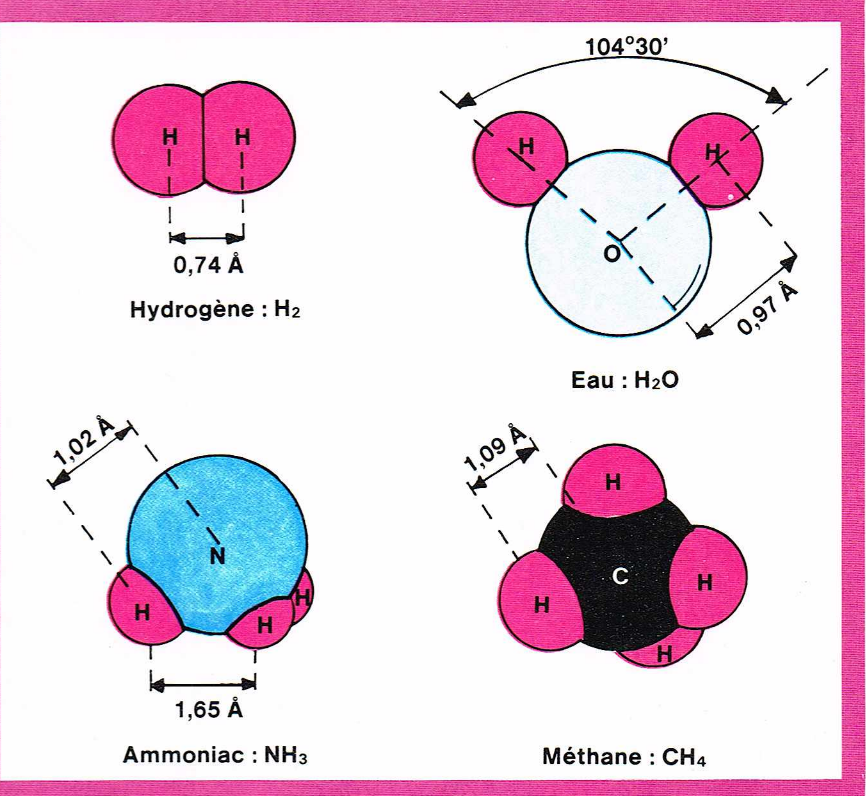
D'une façon générale, on peut dire que l'atome a pour ordre de grandeur un angström (1 Å), c'est-à-dire 10^{-8} cm.

La taille des molécules

Elle dépend évidemment de la taille des atomes qui les constituent mais aussi de la distance qui les sépare (distance interatomique), ainsi que des angles que font entre elles les liaisons interatomiques. Il résulte du nombre de ces variables une infinie diversité de tailles et de formes des molécules. Certaines, très simples, comme la molécule d'hydrogène, l'eau, l'ammoniac, le méthane, ont encore des dimensions très faibles, voisines de l'angström, puisqu'elles sont formées elles-mêmes d'un très petit nombre d'atomes. D'autres, comme les macromolécules naturelles ou synthétiques formées de milliers d'atomes, atteignent des tailles qui, sans permettre leur examen à l'œil nu, ou au microscope habituel, les rendent visibles au microscope électronique.

◄ Page ci-contre, en haut, la structure linéaire de la molécule d'acétylène exclut toute possibilité d'isomères.

▼ Représentation schématique et dimensions de quelques molécules simples.



LES DIFFÉRENTS ÉTATS DE LA MATIÈRE

Si nous pouvions observer la matière à l'échelle de l'angström, nous la trouverions formée des molécules, atomes ou ions que nous venons de décrire. Nous pourrions en outre observer que ces grains ultimes de matière sont en fait le résultat de concentrations plus ou moins grandes d'électrons entourant des noyaux chargés d'électricité positive. A notre échelle, la matière se présente sous trois formes essentielles : solide, liquide ou gaz, qui correspondent à des états d'agrégation différents des atomes ou des molécules. Ces états d'agrégation dépendent à leur tour de l'intensité et de la nature des forces qui contribuent à maintenir entre elles les particules (atomes, ions ou molécules).

Les forces d'attraction

Les forces d'attraction intermoléculaires ont une très grande importance dans l'explication de certaines propriétés physiques comme la volatilité, la viscosité, la tension superficielle, la solubilité, etc. Grâce aux forces de cohésion que nous venons de passer en revue, les atomes ou les molécules sont maintenus ensemble à l'état solide ou liquide. Lorsque ces forces de cohésion deviennent trop faibles pour maintenir ces états condensés de la matière, celle-ci se vaporise et prend un troisième état qui est l'état gazeux. Ces forces intermoléculaires, appelées parfois valences secondaires, furent mises en évidence par Van der Waals au cours de ses travaux sur l'équation d'état des gaz réels et sont souvent appelées *forces de Van der Waals.*

Les interactions dipolaires

On les observe pour des molécules polaires, c'est-à-dire porteuses d'atomes à charges électriques opposées. Ces molécules présentent un moment dipolaire et mettent en œuvre des forces d'attraction importantes à l'échelle moléculaire bien qu'elles se comportent à l'échelle habituelle comme des systèmes électriquement neutres. Ainsi, des molécules polaires comme le nitrobenzène peuvent s'aligner dans un cristal, ou, lors de collisions, en phase vapeur par attraction entre les extrémités de charges opposées de leur molécule. Des orientations moléculaires de ce type sont évidemment contrariées par l'agitation thermique, et, par conséquent, les interactions dipolaires dépendent fortement de la température.

La liaison hydrogène

Lorsque l'atome d'hydrogène qui n'a qu'un seul électron est lié à un autre élément, son noyau, c'est-à-dire le proton, est moins protégé par une couche électronique que n'importe quel autre élément. Il résulte de cette caractéristique unique de l'hydrogène qu'il lui est possible de s'approcher des couches électroniques externes d'autres molécules. Il apparaît ainsi un nouveau type d'attraction entre le proton et la charge négative portée par une autre molécule. Ce type de liaison a lieu en particulier lorsque la molécule qui se lie à l'hydrogène a un atome à doublet électronique libre (oxygène, azote, etc.).

La température d'ébullition anormalement élevée de l'eau (+ 100 °C) par rapport à celle du méthane (— 161 °C), alors que leurs masses moléculaires sont voisines (respectivement 18 et 16), s'explique par l'existence dans l'eau de liaisons hydrogène que l'on schématise ainsi :

```
                                    ..
                                 H — O :
                                     |
     H                               H
     |         ..                  ..      ..
 H — O : H — O :               : O — H : O — H
     ..        |                   |       |
               H                   H       H
```

On rencontre encore la liaison hydrogène dans les acides organiques qui existent souvent à l'état de dimères :

```
             O .... H — O
           //             \
  CH3 — C                   C — CH3
           \             //
             O — H .... O
```

La liaison hydrogène joue un rôle primordial dans la chimie des solutions aqueuses et chez les êtres vivants. La structure des protéines et des acides nucléiques est due en grande partie à l'intervention de liaisons hydrogène, et les mécanismes de la régulation cellulaire et de la reproduction dépendent énormément de ce type particulier de liaison intermoléculaire qui peut être considéré comme un cas particulier d'attraction dipolaire.

Les forces de dispersion

Aucune des forces d'attraction intermoléculaire que nous venons de décrire ne peut rendre compte du fait que des composés symétriques et non polaires puissent présenter des attractions de Van der Waals. Comment expliquer en effet que des gaz monoatomiques comme l'hélium ou le néon puissent être liquéfiés lorsque la température est suffisamment basse? On doit alors invoquer un troisième type de forces proposé par London en 1930, d'où le nom qui leur est encore donné de *forces de London.* Ces forces ont leur origine dans le fait que les molécules ou les atomes dont le moment dipolaire est nul peuvent présenter dans le temps un moment dipolaire « temporaire ». En effet, nous avons décrit les atomes comme formés d'un nuage électronique sphérique parfaitement symétrique et dont la densité électronique, dans le cas des molécules symétriques, est très régulière. En réalité, à tout instant, il peut exister une délocalisation électronique qui crée une charge électrique d'un côté de l'atome, puis, à un autre instant, de l'autre côté. Si un autre atome se trouve à proximité, le champ électrique oscillant du premier atome va induire dans le second des oscillations de charge telles qu'il puisse former avec le premier une association du type dipolaire. Il s'agit alors d'une *attraction dipolaire induite.*

Ces forces de London existent dans tous les atomes et molécules et constituent l'essentiel des forces d'attraction lorsqu'il n'existe pas de dipôles permanents. En particulier dans les milieux formés de molécules non polaires, il n'existe que des forces de dispersion. On conçoit que l'énergie de telles interactions soit très faible, et d'autant plus faible que les atomes n'ont pas la possibilité de venir à proximité l'un de l'autre. On constate d'autre part que ces forces sont d'autant plus importantes que le nuage électronique de l'atome ou de la molécule est plus volumineux. Plus un atome comporte d'électrons dans son nuage électronique symétrique, plus celui-ci a tendance à former un dipôle, et plus sa tendance à passer de l'état gazeux à l'état liquide est grande. Ainsi, la température d'ébullition de l'hélium, qui a deux électrons, est — 268,9 °C alors que celle du radon, qui a 86 électrons, est — 61,8 °C. L'énergie mise en jeu dans les forces d'attraction intermoléculaires varie comme l'inverse de la puissance six de la distance intermoléculaire. Il résulte de cela que ces forces ne peuvent s'exercer que si les molécules peuvent s'approcher suffisamment les unes des autres.

On verra plus loin que les branchements dans les molécules d'hydrocarbures, en obligeant celles-ci à rester à une certaine distance les unes des autres, diminuent leur énergie d'attraction et facilitent leur passage de l'état liquide à l'état vapeur (abaissement de la température d'ébullition). Par contre, on peut volontairement abaisser l'énergie de cohésion d'un composé chimique. Par exemple, lorsqu'une matière plastique est naturellement trop rigide, comme le polychlorure de vinyle, on y ajoute un plastifiant qui a pour effet de la rendre plus souple en obligeant ses molécules à s'éloigner les unes des autres.

L'état solide

C'est l'état de la matière qui, contrairement aux états liquide et gazeux, permet à un corps de conserver sa forme s'il n'est pas soumis à des forces extérieures. La plupart des solides sont cristallins et, sur la base de la symétrie de l'architecture tridimensionnelle de leur arrangement atomique, on les classe en sept systèmes cristallins : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal, cubique et rhomboédrique.

La nature des forces qui lient entre eux les atomes ou les molécules constitutifs d'un solide est variable. On distingue : la liaison ionique, c'est le cas par exemple du chlorure de sodium; la liaison covalente, c'est celle que l'on observe par exemple dans le diamant; la liaison

métallique, par exemple dans le sodium; la liaison moléculaire, c'est celle que l'on rencontre dans les gaz inertes; et enfin la liaison hydrogène qui permet l'association des molécules d'eau dans les cristaux de glace. Ainsi, le réseau cristallin régulier des composés solides est maintenu grâce à la mise en œuvre des forces de liaison et de cohésion dont nous avons parlé précédemment.

La parfaite régularité géométrique des cristaux est parfois interrompue, et les imperfections ainsi créées ont une grande importance en physique (croissance cristalline, luminescence, absorption, etc.) mais aussi en chimie (les défauts du réseau cristallin de certains composés ont permis d'expliquer certains types de catalyse). L'absence de régularité dans la disposition des molécules à l'intérieur d'un solide conduit à l'état amorphe; c'est le cas du verre et des caoutchoucs naturels et synthétiques. En fait, il ne s'agit pas alors de véritables phases comme les phases liquide ou solide, mais plutôt de systèmes dans un état d'équilibre instable. On sait que, dans certaines conditions, le verre peut repasser à l'état cristallin, c'est la dévitrification. De même, les caoutchoucs sont susceptibles par élongation de prendre une structure cristalline.

La règle des phases

En fonction de différentes variables physiques comme la température et la pression, un composé donné peut exister en différentes phases. Ainsi, l'eau constitue une phase solide en dessous de 0 °C, puis une phase liquide jusqu'à 100 °C à la pression atmosphérique et une phase vapeur au-delà de 100 °C.

On appelle *phase* une partie homogène d'un système séparée des autres par une délimitation physique. Tout solide représente une phase distincte séparée du reste du système par sa surface. Les solutions solides, par nature homogènes, ne représentent aussi qu'une seule phase. La solution d'un liquide dans un autre, lorsqu'elle est homogène, constitue encore une seule phase liquide. Par contre, lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, ils se séparent dans le récipient qui les contient en deux phases liquides séparées par leur surface commune.

Pour caractériser un système, il est nécessaire en outre de fixer le nombre *c* de constituants indépendants de ce système. Ainsi, le système chimique que l'on observe lorsque l'on décompose à la chaleur du carbonate de calcium est représenté par l'équation suivante :

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons CaO\ (s) + CO_2\ (g).$$

On y distingue trois phases (deux solides, *s*, le carbonate de calcium et la chaux, et une gazeuse, *g*, le CO_2). Il existe seulement deux constituants indépendants puisque, d'après l'équation chimique, connaissant la concentration de deux des constituants, on peut calculer celle du troisième.

Un système est caractérisé par sa variance (ou degré de liberté) *V*. C'est un nombre qui fixe les variables température, pression, concentration, que l'on peut faire varier sans modifier l'équilibre du système.

La variance *V* d'un système est fournie par l'équation de Gibbs $V = c - f + 2$ où *f* est le nombre de phases.

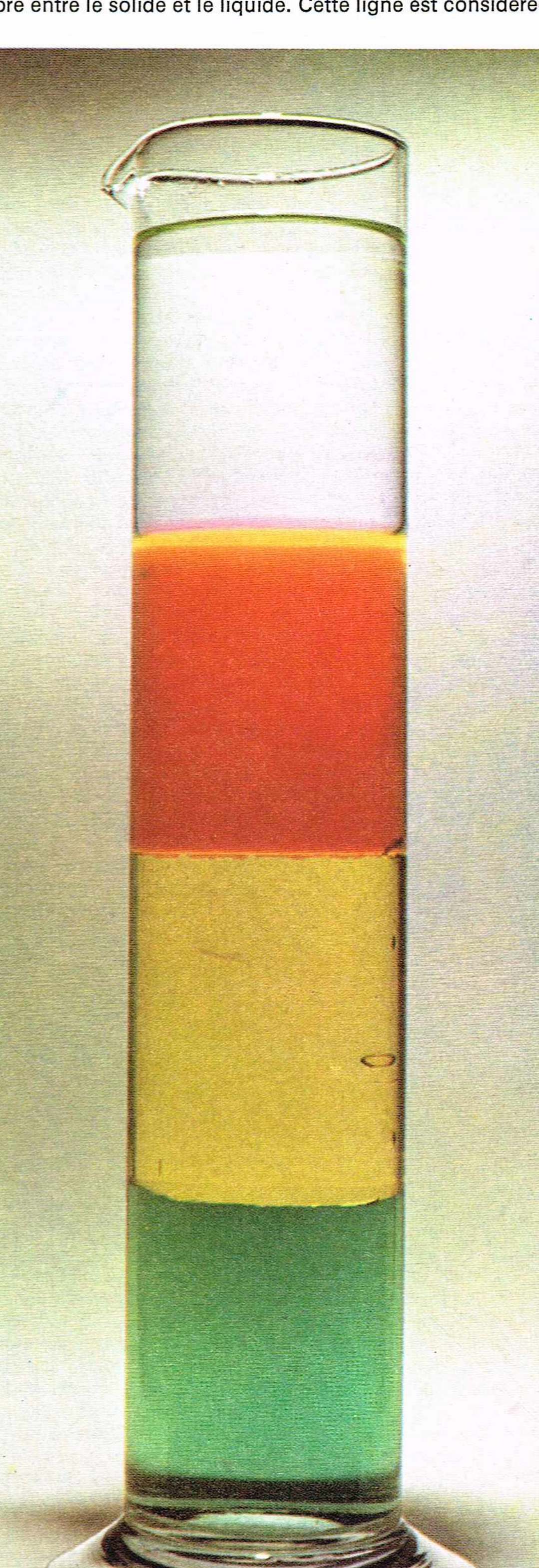
L'état liquide

Lorsque l'on chauffe un solide cristallin, l'agitation thermique des molécules peut devenir suffisante pour vaincre les forces de cohésion de l'état solide. A une certaine température, appelée température de fusion, l'ordre parfait qui caractérisait le solide cristallin fait place à un état désordonné, l'état liquide. Puis, par augmentation de la température, on arrive au point d'ébullition au-delà duquel le reste des forces de cohésion qui pouvait encore exister dans le liquide a disparu; on obtient un gaz où les forces de cohésion deviennent vite négligeables.

L'état liquide est donc un état intermédiaire entre une phase solide fortement ordonnée et une phase gazeuse parfaitement désordonnée.

La structure des liquides est telle que les molécules qui les composent sont, comme dans les solides, très proches les unes des autres, mais ne présentent pas la régularité de l'architecture cristalline des solides. L'état liquide et l'état solide, qui sont des états très condensés de la matière, ont une densité qui varie peu avec la pression et avec la température, contrairement à celle des gaz, comme nous le verrons plus loin. La solubilité mutuelle de liquides différents est aussi intermédiaire entre la solubilité mutuelle totale de tous les gaz et la solubilité mutuelle des composés cristallins purs qui est un phénomène assez rare.

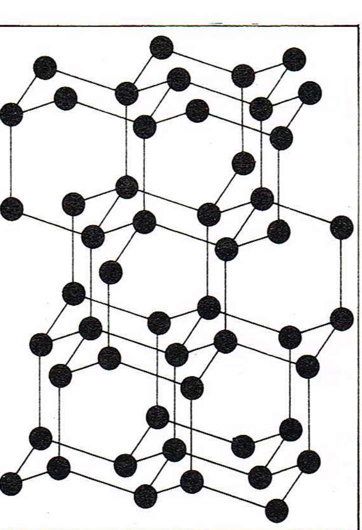
Selon la pression et la température, on peut définir sur un diagramme les domaines d'existence des phases solide, liquide et vapeur. Le *point triple* est le point correspondant à une température et à une pression où les trois phases solide, liquide et gaz sont en équilibre. A partir du point triple, la courbe de fusion définit l'équilibre entre le solide et le liquide. Cette ligne est considérée



Nuridsany et Pérennou

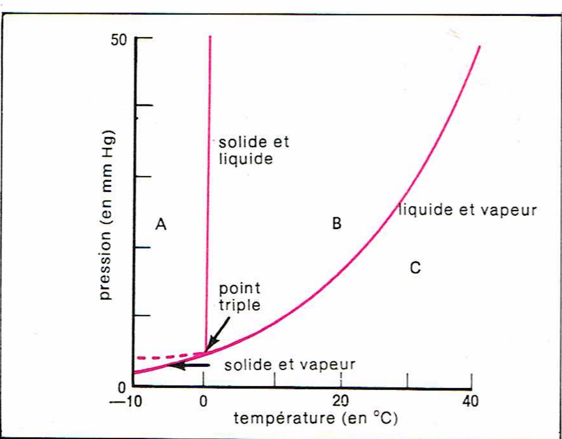
◀ ***Liquides de densités différentes et non miscibles : en bas, eau colorée par le vert d'iode (densité 1); au centre, huile végétale (densité 0,9); au-dessus, alcool à brûler (densité 0,84); en haut, pétrole raffiné (densité 0,8).***

▼ ***Représentation de la structure du diamant : la nature des forces qui lient entre eux les atomes est de type liaison covalente.***



I.G.D.A.

► *Graphique montrant, selon la pression et la température, les domaines d'existence des phases solide, liquide et vapeur de l'eau :* **A**, *phase solide (glace);* **B**, *phase liquide (eau);* **C**, *phase vapeur. Les flèches indiquent les points de la coexistence de deux phases (solide et liquide, liquide et vapeur, vapeur et solide); ce n'est qu'au* **point triple** *que coexistent les trois phases en équilibre.*



I.G.D.A.

comme infinie, sans point critique. Par contre, la courbe de vaporisation qui sépare le liquide de la vapeur se termine en un point appelé *point critique*. Au-delà de ce point, les phases liquide et gaz ne se distinguent plus l'une de l'autre. Puisque le liquide peut alors être converti en gaz sans changement discontinu des propriétés, quel que soit le trajet parcouru dans le diagramme pression-température, on peut dire qu'il n'y a au-dessus du point critique aucune différence entre le liquide et le gaz.

Un liquide est généralement caractérisé par une tension de vapeur qui dépend de la température. Un certain nombre de molécules peuvent se déplacer librement comme le feraient des molécules de gaz et constituent à la surface du liquide une phase vapeur en équilibre avec ce liquide. Le nombre de ces molécules qui possèdent une énergie suffisante pour se soustraire aux forces de cohésion est fonction de l'énergie moyenne des molécules de liquide et, en outre, de la température. La tension de vapeur se mesure avec les mêmes unités que la pression. Dans les conditions d'équilibre, la tension de vapeur d'un liquide ne dépend que de la température et non de la pression exercée sur le liquide. La tension de vapeur augmentant avec la température, lorsqu'elle devient égale à la pression externe, le liquide entre en ébullition.

Quelques exceptions sont à mentionner dans le diagramme de phases que nous venons de décrire. Premièrement, certaines molécules un peu compliquées se décomposent en dessous de leur température de fusion ou de leur température d'ébullition, de sorte que le diagramme ne peut être observé. Deuxièmement, certains liquides comme la glycérine sont facilement en surfusion, de sorte qu'on met difficilement en évidence leur cristallisation.

La structure des liquides reste difficile à élucider. On sait qu'elle est intermédiaire entre celle des solides et celle des gaz. Alors que dans les solides, et plus précisément dans les cristaux, les molécules (ou les atomes) vibrent continuellement autour de quelques points de l'espace qui définissent le réseau, dans les liquides, les molécules subissent une agitation qui les amène à des déplacements considérables. La diffraction des rayons X permet de déterminer avec précision le nombre d'atomes voisins et la distance qui les sépare. Dans le cas des liquides, les informations fournies par les rayons X ne sont que qualitatives et montrent un degré d'organisation beaucoup plus faible.

On distingue les *liquides normaux*, qui obéissent à certaines relations empiriques entre la tension de vapeur, la viscosité, la température d'ébullition, et les *liquides associés* qui présentent des déviations à ces relations. Il s'agit de substances qui peuvent contracter entre molécules des associations du type de la liaison hydrogène. A ce sujet, l'eau représente le cas le plus typique des liquides associés; son point d'ébullition, anormalement élevé pour une masse moléculaire aussi faible, est dû aux associations de molécules d'eau par liaison hydrogène. L'acide fluorhydrique, dont les molécules sont associées en formant des structures cycliques, se comporte comme un liquide normal dont la masse moléculaire serait plus grande. Certaines substances présentent des transformations à l'intérieur de la phase liquide. C'est le cas par exemple de quelques composés organiques à longue chaîne comme l'oléate d'ammonium. Dans ces sous-phases liquides, l'ordre à grande distance n'existe pas dans les trois directions de l'espace, mais seulement dans deux directions, on a alors affaire à des *états smectiques* (structures par plan), ou dans une seule direction, ce sont les *états nématiques* (structures linéaires).

Les solutions

La miscibilité de deux corps dépend de leurs forces de cohésion respectives et augmente lorsque les interactions entre les molécules de ces deux corps sont de nature identique et d'intensités comparables. Lorsqu'il en est rigoureusement ainsi, la dissolution d'un corps dans l'autre se fait sans absorption ni dégagement de chaleur et sans variation de volume. On dit que la solution est idéale ; c'est le cas de la solution naphtalène-benzène. De telles solutions obéissent à des lois simples découlant de la loi de Raoult, mais ces solutions idéales sont rares ; cependant, lorsque les solutions sont très diluées, elles obéissent à cette loi. Les solutions qui répondent à la loi de Raoult sont celles de composés non-électrolytes ne formant pas d'associations moléculaires.

● *Les lois de Raoult*

Ces lois sont relatives à la cryoscopie et à l'ébullioscopie des solutions.

— *Cryoscopie*. Alors qu'un corps pur commence à se solidifier à température fixe et conserve cette température pendant tout le temps de la solidification, la composition de la phase liquide étant invariable, une solution se comporte différemment. En premier lieu, la congélation commence à une température t inférieure à celle du solvant pur t_0. La différence $\Delta t = t_0 - t$ est l'abaissement cryoscopique de la solution. Cette différence est toujours faible, le plus souvent inférieure à 1 °C. En second lieu, les cristaux qui apparaissent au début de la congélation sont ceux du solvant pur. Une solution diluée de sucre dans l'eau, lorsqu'on la refroidit en dessous de 0 °C, laisse déposer des cristaux de glace (et non d'eau sucrée) ; de plus, au cours de la congélation, la température s'abaisse progressivement à partir de la température t.

On a pu mettre en évidence quelques lois très simples concernant la cryoscopie des solutions.

La loi de Raoult s'énonce ainsi : « L'abaissement cryoscopique Δt d'une solution diluée, non électrolysable, est proportionnel à la concentration c de la solution, inversement proportionnel à la masse moléculaire M du composé dissous (ou soluté), et dépend de la nature du solvant. » D'où la formule :

$$\Delta t = k\frac{c}{M}$$

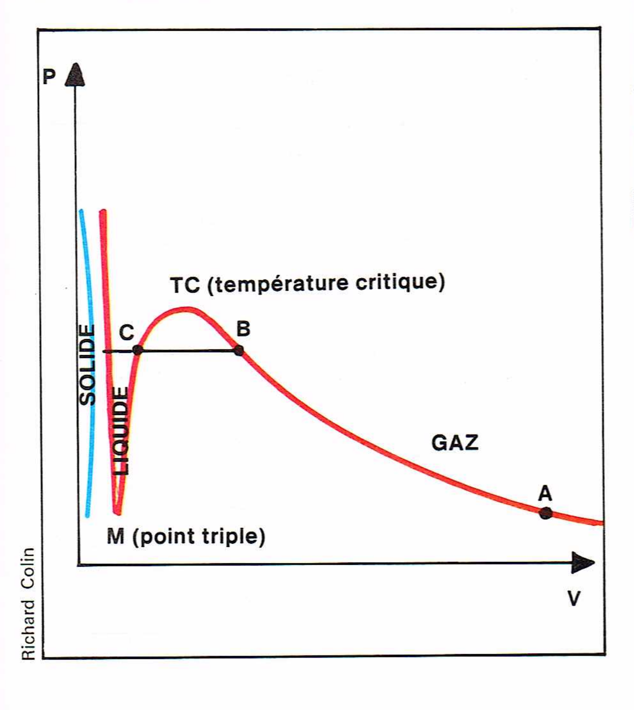
où k est la constante cryoscopique du solvant. Cette constante a pour valeur 1 850 dans le cas de l'eau qui est un solvant très utilisé, mais certains corps ont des constantes beaucoup plus élevées; c'est le cas du camphre : $k = 40\,000$. On utilise pour cette raison le camphre dans les déterminations cryoscopiques de masses moléculaires de composés organiques. En effet, connaissant la concentration d'un composé de masse moléculaire inconnue dans un solvant de constante k, il est possible de déterminer par la mesure de l'abaissement cryoscopique Δt la valeur de M. La loi de Raoult est une loi limite qui ne peut fournir que des résultats approchés. En effet, la loi n'est rigoureuse que pour une dilution infinie, c'est-à-dire lorsque la concentration tend vers zéro. Cependant les résultats obtenus dans la mesure des masses moléculaires, grâce à l'amélioration des techniques de mesure, sont d'une précision suffisante dans la pratique.

— *Ébullioscopie*. On observe que l'ébullition d'une solution commence à une température t supérieure à la température t_0 du solvant pur à la même pression. La différence $t - t_0$ est l'élévation ébulliométrique Δt. Cette élévation ébulliométrique est proportionnelle à la concentration c de la solution, inversement proportionnelle à la masse moléculaire du soluté, et dépend de la nature du solvant. La formule est donc la même que pour l'abaissement cryoscopique, mais Δt est l'élévation ébulliométrique et k la constante ébulliométrique. L'ébulliométrie est une méthode de détermination des masses moléculaires moins précise et moins générale que la cryoscopie, et de ce fait moins utilisée.

L'état gazeux

C'est le plus simple des états d'agrégation de la matière. Les gaz n'ont ni forme, ni volume propre mais tendent à occuper tout l'espace qui se trouve à leur disposition; cela résulte du fait que les forces d'attraction entre les molécules gazeuses sont extrêmement faibles. Le comportement des gaz peut être expliqué par une série d'hypothèses dont l'ensemble constitue la *théorie cinétique des gaz,* qui a trouvé dans la pratique de très nombreuses confirmations. L'hypothèse de base de cette théorie consiste à considérer ces gaz comme étant formés de particules punctiformes dont le volume est négligeable par rapport à l'espace occupé par le gaz. Cela explique, en particulier, la possibilité de les comprimer. Les gaz sont en outre expansibles et exercent une pression sur le récipient qui les contient. On rend compte de ce phénomène en admettant une agitation désordonnée des molécules qui rebondissent sans cesse sur les parois. Par ailleurs, le nombre de molécules gazeuses par unité de volume est beaucoup plus faible que dans les cas des liquides ou des solides. Ainsi, dans les conditions normales (1 atmosphère, 0 °C) 99,96 % du volume occupé par l'oxygène est en réalité « vide ». Il faut, de plus, admettre que les chocs entre particules et contre les parois sont parfaitement élastiques. En d'autres termes, contrairement à ce qui se passe à notre échelle, dans des chocs entre des billes par exemple, aucune partie de l'énergie mécanique mise en jeu n'est transformée en chaleur. S'il en était ainsi, l'agitation moyenne des gaz tendrait à diminuer et s'annulerait progressivement avec le temps. Il existe en fait entre les molécules gazeuses une distribution statistique de l'énergie cinétique. L'énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température absolue.

La théorie cinétique des gaz est en mesure de justifier parfaitement le comportement d'un gaz idéal. Les gaz réels dont les molécules ne sont pas punctiformes et exercent entre elles des attractions mutuelles suivent cependant un comportement prévisible sur la base de cette théorie. La discordance devient importante seulement à pression élevée et à basse température (dans ces cas, le volume des molécules et les forces d'attraction mutuelle deviennent particulièrement importants). Par simple compression à température ambiante, on peut liquéfier un gaz (ce qui est important pour le transport et le stockage des gaz industriels). Mais de nombreux savants, parmi lesquels Faraday, se heurtèrent aux gaz permanents (hydrogène, azote, oxyde de carbone, méthane, etc.). La découverte du point critique par Andrews résolut le problème de la liquéfaction. Il existe en effet pour chaque gaz une température caractéristique, appelée *température critique,* au-dessus de laquelle il est impossible de le liquéfier, quelle que soit la pression.



Richard Colin

C. Nuridsany et M. Pérennou

◄▲ *Ci-dessus, un exemple illustrant le phénomène de* sublimation, *ou passage direct de l'état solide à l'état gazeux : en chauffant des paillettes d'iode, celles-ci se transforment directement en vapeur. A gauche,* diagramme d'état. *En partant du point A et en augmentant la pression, la vapeur commence à se condenser en B. Au cours de la condensation, la température et la pression restent constantes jusqu'en C. Une augmentation de la pression après C ne provoque qu'une faible variation de volume car le liquide est quasi incompressible.*

Cette température, à laquelle les forces de cohésion entre molécules « prennent la supériorité », dépend de la possibilité de ces molécules de s'attirer les unes les autres et par conséquent de leur polarité. C'est ainsi que l'eau, molécule très polaire, a une température critique de + 374 °C, l'oxyde de carbone de — 139 °C, l'hydrogène de — 240 °C, l'azote de — 147 °C. La *pression critique* est la pression nécessaire pour liquéfier une substance à la température critique.

Un gaz est caractérisé par son *volume,* sa *température* et la *pression* qu'il exerce sur le récipient qui le renferme. Dès le XVII[e] siècle, Boyle constata que le produit de la pression par le volume d'un gaz était fonction uniquement de la température. Mariotte retrouva plus tard l'*équation d'état des gaz* qui s'écrit :

$$PV = RT,$$

où R est une constante et T la température absolue exprimée en degrés Kelvin. Tout gaz qui suit la *loi de Boyle-Mariotte* est dit *gaz parfait.*

La pression d'un gaz résulte, d'après la théorie cinétique, des chocs de ses molécules contre les parois du récipient. Si l'on réduit le volume, on augmente le nombre des chocs et, par conséquent, on augmente la pression.

A *pression constante,* le volume d'une masse donnée de gaz augmente linéairement avec la température. Cette augmentation de température correspond à une augmentation d'énergie, donc de la vitesse des molécules. Pour maintenir la pression constante, c'est-à-dire pour conserver le même nombre de chocs par unité de surface de la paroi du récipient, il faut augmenter le volume. Le coefficient de dilatation du volume gazeux est :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P.$$

De même, si l'on maintient le *volume constant,* la pression du gaz augmente pour satisfaire à la loi d'état et le coefficient d'augmentation de pression est :

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V.$$

Gay-Lussac observa que, pour un gaz parfait, ces coefficients étaient égaux à $\frac{1}{T}$ entre 0 et 100 °C et il trouva $\alpha = \beta = \frac{1}{273}$. Cette particularité est valable pour tous les gaz à condition d'opérer sous de faibles pressions. Si cette condition fait défaut, l'équation des gaz parfaits n'est plus valable pour un gaz réel.

La théorie cinétique nous permet de montrer que la variation de volume d'un gaz est due à la variation du volume compris entre les molécules constituant ce gaz. La véritable variable n'est plus V mais V — *b,* si l'on désigne par la constante *b* le covolume du gaz (c'est-à-dire le volume occupé par les molécules par unité de masse). D'autre part, la pression du gaz n'est pas seulement due aux chocs des molécules sur les parois mais également aux forces d'interaction entre elles. Ces considérations ont conduit Van der Waals (1873) à l'équation caractéristique :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

où *a* est une constante provenant de la pression interne du gaz.

La loi d'Avogadro-Ampère

Une considération très utile pour comprendre le comportement des gaz est due à Avogadro. Celui-ci a formulé une hypothèse (reconnue valable par une multitude de résultats expérimentaux) qui, transformée en loi, dit : « Dans les mêmes conditions de température et de pression, les moles des corps purs gazeux occupent toutes le même volume. » Dans les conditions normales, ce volume molaire est V = 22,4 l. Cela signifie qu'une mole d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, etc., occupe toujours, à 0 °C et 76 cm de mercure, le même volume : 22,4 l. On peut à partir de cette donnée calculer la masse volumique et la densité d'un gaz. Puisqu'une mole de gaz (soit M grammes de gaz) occupe un volume de 22,4 l, la *masse volumique* est :

$$a = \frac{M}{22{,}4} \text{ exprimée en g/l.}$$

En ce qui concerne la *densité,* qui est le rapport de la masse d'un certain volume de gaz à la masse du même volume d'air (dans les mêmes conditions de température et de pression), puisque 1 l d'air pèse 1,293 g, 22,4 l pèsent 1,293 × 22,4 = 29 g. La densité est donc donnée par la relation :

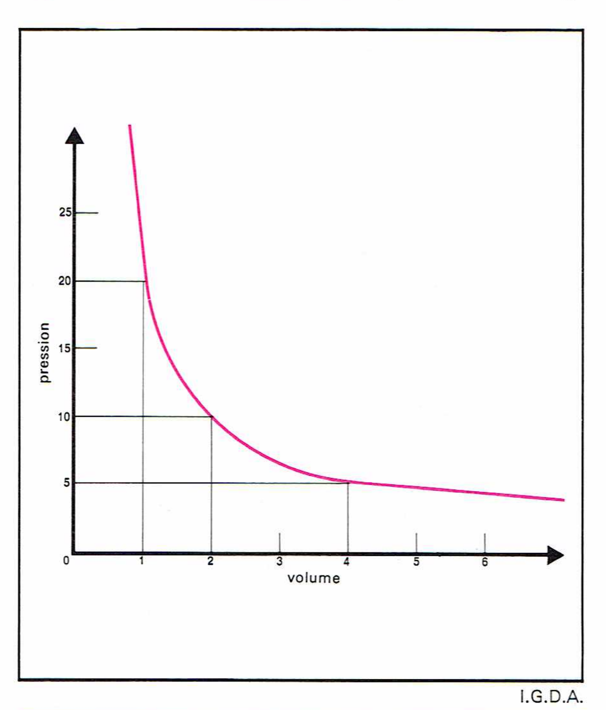
$$d \simeq \frac{M}{29}.$$

On peut mesurer la densité, donc la masse moléculaire d'un gaz en pesant un ballon vide puis, successivement, plein de gaz à étudier et plein d'air. On en déduit la masse de gaz et la masse d'air et on calcule le rapport de ces masses.

Si le corps est liquide (ou solide) à la température ordinaire, on utilise la *méthode de Meyer,* qui consiste à mesurer le volume d'air déplacé lors de la vaporisation d'une masse donnée de substance.

L'état colloïdal

Certaines substances, comme la colle et la gélatine, forment avec l'eau de fausses solutions qui sont en fait des *suspensions* de particules, ou micelles, formées de plusieurs molécules entourées d'eau d'adsorption et animées de mouvement brownien. A l'origine, on réservait le nom de *colloïdes* à ces substances dont la propriété essentielle était de ne pas traverser les membranes semi-perméables, au contraire des *cristalloïdes.*



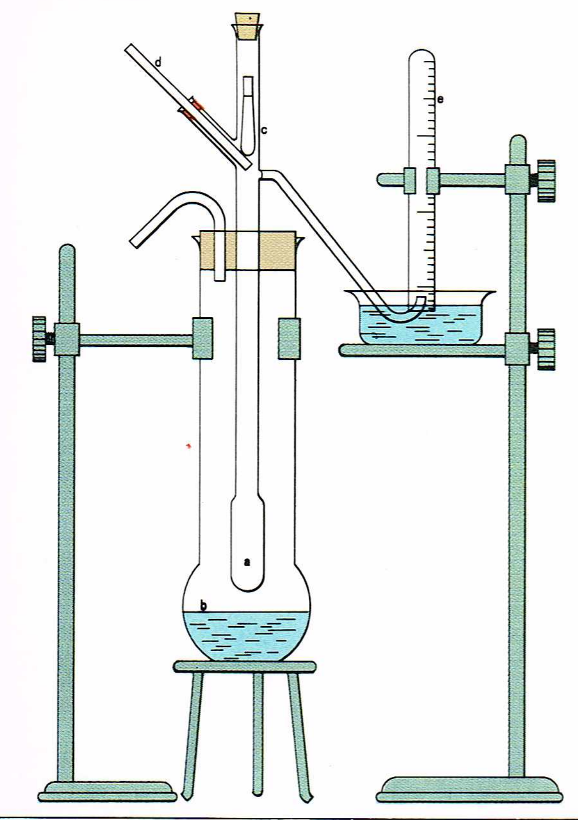
I.G.D.A.

▶ *Représentation graphique de la* **loi de Boyle-Mariotte :** *la pression d'un gaz est fonction de son volume pour une température constante; cette relation n'est rigoureuse que pour les gaz parfaits; on peut noter que, pour une valeur double de la pression, le volume est réduit de moitié.*

volume
– 273°,16
température en °C
pression
– 273°,16
température en °C

I.G.D.A.

▶ *Représentation schématique de la relation théorique entre le volume et la température d'un gaz à pression constante :* **loi de Charles** *(en haut), et de la relation entre la pression et la température, à volume constant :* **loi de Gay-Lussac** *(en bas). Ces relations sont linéaires; à gauche, les droites sont représentées par un tireté, car, aux très basses températures, les gaz peuvent se condenser ou présenter des irrégularirés de comportement.*


I.G.D.A.


Gio Caprotti

Le fondateur de la science moderne des colloïdes est Thomas Graham. Lors de travaux de recherche sur la diffusion, il fut amené à caractériser les cristalloïdes, tels les sels minéraux, comme des substances qui diffusent au travers d'une membrane de parchemin et les colloïdes (du mot grec signifiant colle), tels l'amidon ou la gélatine, qui n'y diffusent pas. L'invention, en 1903, de l'ultramicroscope permit l'amélioration des techniques d'observation des systèmes colloïdaux. Puis, en 1924, ce fut l'invention par Swedberg de l'ultracentrifugeuse, qui, en rendant possible la sédimentation des particules des sols à une vitesse mesurable, permit la détermination précise de la taille de ces particules.

On peut classer les colloïdes de plusieurs manières. Une distinction rationnelle semble être celle établie entre les *colloïdes lyophiles,* c'est-à-dire ayant une affinité importante pour les solvants (*hydrophiles* lorsque le solvant est l'eau), et les *colloïdes lyophobes,* caractérisés au contraire par une faible affinité (*hydrophobes* lorsque le solvant est l'eau). Dans le cas des colloïdes lyophiles, la phase dispersée présente une certaine affinité pour le milieu dispersif, tandis que dans les colloïdes lyophobes, il n'y a aucun rapport entre les particules dispersées et le solvant. D'après ces deux propriétés respectives, les deux catégories de colloïdes acquièrent des caractéristiques différentes.

Par exemple, les colloïdes lyophiles sont plus stables et, une fois précipités, peuvent dans certaines conditions être réunis en suspension, c'est-à-dire former des précipités réversibles. Ils modifient en outre les caractéristiques physiques du solvant : en effet, ils augmentent sa viscosité initiale et provoquent une diminution de sa tension superficielle.

Au contraire, une fois précipités, les colloïdes lyophobes ne se remettent pas en suspension *(colloïdes irréversibles)* ; ils ne modifient ni la viscosité, ni la tension superficielle du solvant.

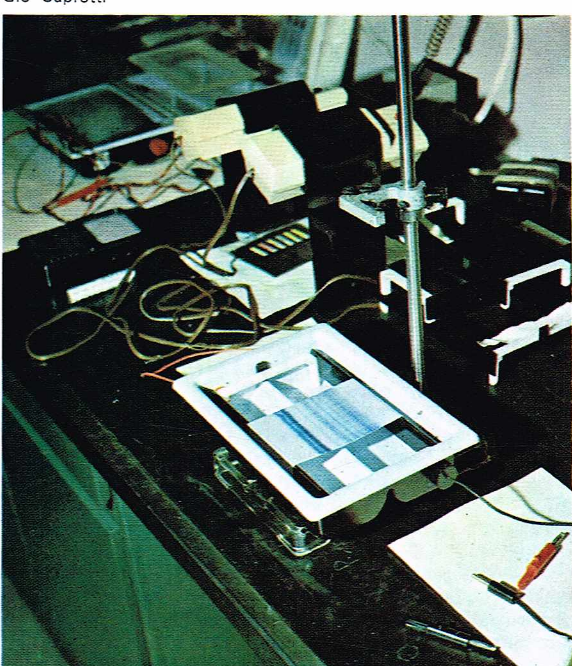
A la catégorie des colloïdes lyophiles appartiennent les colloïdes organiques (amidon, glycogène, dextrine, savons, etc.). Par contre, les colloïdes minéraux (or, hydrates de fer, d'argent, de zinc, etc.) sont lyophobes.

Une caractéristique des solutions colloïdales est de s'altérer avec le temps. Les particules de la phase dispersée tendent en effet à se réunir en agrégats toujours croissants, qui atteignent les dimensions d'une suspension grossière. A ce stade, on assiste au phénomène de la *coagulation.* Quand il se coagule, le colloïde englobe toujours une partie plus ou moins grande du solvant. S'il l'englobe totalement, la masse coagulée prend un aspect gélatineux ; dans ce cas, le phénomène s'appelle *gélatinisation.*

Lorsqu'on applique une différence de potentiel à une solution colloïdale, on met en évidence une autre propriété : on remarque que les particules de la phase dispersée se déplacent vers un des pôles. Ce phénomène porte le nom d'*électrophorèse.* On en conclut que les particules colloïdales possèdent une charge électrique et que c'est précisément cette charge électrique qui permet l'état de solution colloïdale. Par leur charge électrique, les particules devraient exercer les unes envers les autres une force répulsive ; en réalité, elles neutralisent les forces de cohésion moléculaire qui tendent à les agréger. La neutralisation des charges électriques du colloïde et donc la précipitation de ce dernier sont réalisées au *point isoélectrique.*

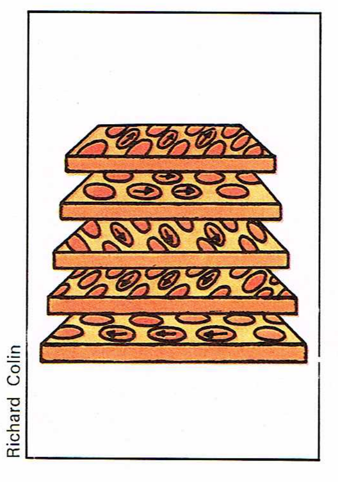
On peut augmenter la stabilité de l'état colloïdal d'une substance par addition d'un autre colloïde, appelé pour cette raison *colloïde protecteur.*

On définit actuellement les colloïdes comme des systèmes dispersés dont la dimension des particules est comprise entre 10^{-7} et 10^{-4} cm. Parmi ces systèmes, on distingue : les *sols* (dispersions de solides dans un liquide), les *émulsions* (dispersions de liquides dans les liquides), les *aérosols* (dispersions de solides ou de liquides dans les gaz) et les *gels,* qui sont des systèmes dans lesquels un des constituants forme un réseau suffisamment rigide dont les autres constituants remplissent les espaces vides.


Gio Caprotti

◀▲ *En haut, à gauche, représentation schématique de l'appareillage utilisé pour mesurer la densité et la masse moléculaire d'un gaz ou d'un liquide selon la* méthode de Meyer : *la fiole* c *contenant l'échantillon est maintenue par la baguette* d ; *elle se rompt en tombant dans le tube* a, *lequel est maintenu à la température désirée grâce à la vapeur du liquide bouillant dans le récipient* b ; *le volume d'air déplacé par la vaporisation de l'échantillon est recueilli dans l'éprouvette* e *et mesuré.*

Lorsque l'on applique une différence de potentiel à une solution colloïdale, *les particules se déplacent vers les électrodes ; ce phénomène porte le nom d'*électrophorèse. *Ci-dessus et ci-contre, deux phases d'une expérience d'électrophorèse sur acétate de cellulose : préparation du matériel, et tracé d'électrophorèse.*


Richard Colin

▲ *Modèle de structure des* **cristaux liquides de type cholestérique :** *ces esters du cholestérol sont constitués par des empilements de plans contenant une seule couche de molécules orientées parallèlement dans un même plan ; d'un plan à l'autre, l'axe des molécules subit une rotation, ce qui entraîne un arrangement en hélice.*

Les émulsions sont des dispersions d'un liquide dans un autre ; le plus souvent, une des phases est l'eau ou une solution aqueuse, l'autre étant une huile insoluble dans l'eau. La phase dispersée peut être soit l'huile (émulsion du type huile dans l'eau), soit l'eau (émulsion du type eau dans l'huile). Pour la stabilité de telles émulsions, un agent émulsifiant est presque toujours nécessaire : il s'agit souvent d'un savon ou un détergent synthétique.

Les gels sont des structures tridimensionnelles. Un gel tend à « gonfler » lorsqu'on l'expose à un solvant, l'importance du gonflement étant une mesure du degré de réticulation du gel. La gélatine, les gelées sont des gels d'usage courant dans l'industrie alimentaire.

Les mousses sont des dispersions de gaz dans des liquides en présence d'un agent tensio-actif tel qu'un savon ou un détergent.

L'état colloïdal n'est pas un quatrième état de la matière qui s'ajouterait aux solides, liquides et gaz mais une dispersion homogène et parfois structurée d'un de ces états dans un autre.

Les cristaux liquides

Il existe encore des états intermédiaires de la matière dont l'importance pratique est très grande : il s'agit des cristaux liquides.

On sait que les cristaux présentent des propriétés d'anisotropie, c'est-à-dire que leurs propriétés optiques, physiques ou mécaniques ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Par contre, les liquides sont isotropes, et, au point de fusion, les cristaux perdent leur anisotropie. Ce phénomène n'apparaît pas dans les cristaux liquides. Si l'on chauffe, par exemple, un cristal de benzoate de cholestéryle, il se transforme à 145 °C en un liquide trouble ; si l'on poursuit le chauffage, ce n'est qu'à 179 °C que l'on obtient le liquide clair et isotrope correspondant à l'état liquide habituel. Le processus est réversible : en abaissant la température, la phase intermédiaire responsable de la turbidité du produit fondu se reforme. Cette phase existant entre le point de fusion et le « point de clarification » est la *mésophase*. Ainsi, les cristaux liquides présentent simultanément les propriétés d'anisotropie de la mésophase et la fluidité des liquides habituels.

On distingue trois types de cristaux liquides : *smectiques, nématiques* et *cholestériques*. Les premiers n'ont pas en fait d'application pratique jusqu'à ce jour. Les cristaux nématiques commencent à trouver des applications. Mais ce sont essentiellement les cristaux cholestériques qui sont utilisés dans la pratique. Ce sont des esters du cholestérol, molécule assez longue et optiquement active grâce à ses carbones asymétriques. Ils forment une texture du type nématique que l'on peut considérer comme un empilement de plans moléculaires. Dans chacun de ces plans, les longues molécules sont parallèles mais, lorsque l'on passe d'un plan à un autre, on observe une rotation de l'axe des molécules, d'où il résulte un arrangement en hélice.

En raison de cette structure hélicoïdale, toute lumière arrivant sur une couche de cristal liquide sera réfléchie lorsque sa longueur d'onde correspondra exactement au pas de l'hélice. En utilisant différents esters du cholestérol, on peut obtenir un pas correspondant à la lumière visible. Par ailleurs, le pas de l'hélice dépend de la température. Dans la pratique, ces effets peuvent être utilisés pour mesurer des températures sur des surfaces. En effet, la température ayant une influence sur le pas de l'hélice, il existe une zone de température correspondant à la lumière visible, et à chaque température correspond une couleur du spectre. Ce phénomène a déjà trouvé de nombreuses applications en biologie (mesure de la température au voisinage de la peau, thermomètres spéciaux, etc.).

Par ailleurs, les cristaux liquides nématiques, qui sont le plus souvent des dérivés du diphényle, ont la propriété d'être influencés par un champ électrique. Ainsi, un film transparent de cristaux liquides nématiques disposés entre deux plaques de verre rendues conductrices de l'électricité peut devenir opaque quand on applique un certain voltage. La transparence réapparaît lorsque l'on supprime le courant. On peut ainsi réaliser des « fenêtres sans rideaux » ; mais l'importance pratique est grande surtout dans le domaine de l'électronique pour les indicateurs numériques et dans la télévision.

LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

Outre les transformations physiques que peut subir la matière, telles la fusion, la solidification, l'ébullition, la condensation et la sublimation, transformations qui résultent de modifications dans les forces de cohésion, elle peut subir des transformations chimiques : ce sont les réactions chimiques.

La réaction chimique

Généralités

La réaction chimique est le phénomène qui se produit lorsque des composés chimiques sont mis en contact et se transforment en des composés différents.

Pour qu'une réaction chimique se produise entre deux corps, il faut que ceux-ci aient une affinité l'un pour l'autre. Il existe en effet plusieurs possibilités dans l'évolution d'un système chimique. Ou bien les corps ne réagissent pas du tout l'un sur l'autre (c'est le cas, par exemple, du mélange anhydride carbonique-eau), et le *système* est *stable,* ou bien, au contraire, la réaction entre les deux corps est spontanée dès qu'ils entrent en contact, le *système* étant alors *instable* (c'est le cas de l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium par exemple). Mais souvent, les corps, bien qu'ayant une affinité chimique l'un pour l'autre, ne réagissent pas lorsqu'on les met en contact, même pendant des durées prolongées. Le méthane du gaz d'éclairage ne réagit avec l'oxygène de l'air que si l'on amorce la réaction par un catalyseur, une étincelle, etc. Il s'agit alors d'un *système métastable* ou *en état de faux équilibre*. Les états métastables sont très répandus dans les systèmes chimiques. Par exemple, les composés organiques sont en état de faux équilibre en présence d'oxygène ou d'air, comme en témoigne la facilité avec laquelle ils subissent le phénomène d'oxydation qui les transforme finalement en gaz carbonique et en eau. Il est important pour le chimiste de prévoir le sens de l'évolution des systèmes chimiques.

C'est la *thermodynamique* qui, en précisant l'instabilité relative de l'état initial et de l'état final de la réaction, permet de déterminer si un système est susceptible d'évoluer.

Dès les débuts de la chimie moderne, on s'était rendu compte de l'intérêt qu'il y a à déterminer les conditions d'équilibre des systèmes chimiques. Ces premières lois, sans avoir la précision des constantes thermodynamiques actuelles, ont encore l'avantage d'orienter le chimiste dans ses recherches.

Le **principe de Berthelot,** connu également sous le nom de **principe du travail maximal,** peut s'énoncer comme suit : « Un système chimique laissé à lui-même évolue de façon à libérer le plus de chaleur. » Ce principe, bien que trouvant de nombreuses confirmations dans les réactions chimiques, n'est cependant pas universel. En effet, certaines réactions dont le caractère exothermique n'est pas très important ne suivent pas la loi de Berthelot. Par exemple, la synthèse de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène, bien qu'exothermique et libérant 11 kcal/mole, se produit dans des conditions opératoires sévères et notamment à pression élevée. De plus, même les réactions très exothermiques et complètes à température ambiante régressent à température élevée. C'est ainsi que vers 2 500 °C l'eau se dissocie à raison de 4 %. On constate, en fait, qu'à température suffisamment élevée les systèmes se transforment avec absorption de chaleur. Il y a donc dans les réactions chimiques un autre principe moteur que la perte d'énergie calorifique du système. Ce principe est celui qu'exprimait déjà Matignon en disant qu'un système se transforme dans le sens où il libère le plus grand nombre de molécules gazeuses. Il existe par conséquent deux principes moteurs des réactions chimiques : d'une part l'*exothermicité* (ou l'*endothermicité*), d'autre part la *contraction* (ou l'*augmentation de volume*). Ces principes s'opposent et conduisent à un compromis, lequel se traduit par une réaction équilibrée, donc incomplète.

Le **principe de Le Chatelier** exprime la manière dont les systèmes chimiques en équilibre réagissent aux modifications des facteurs qui caractérisent leur état. Selon Le Chatelier, un système soumis à une variation de ces facteurs réagit de façon à la réduire ou à l'annuler. Soumis à une augmentation de pression, le système se contracte de façon à réduire sa pression.

De même que nous avons vu précédemment que la pression, la température et le volume ne varient pas indépendamment mais sont reliés par l'équation d'état, de même, dans un équilibre chimique, les concentrations des constituants sont reliées par la *constante d'équilibre*. Si dans un mélange en équilibre on introduit ou on enlève un composant, le système évolue de façon à le résorber ou à le régénérer au moins partiellement.

Ces principes qualitatifs trouvent leur justification dans les lois de la thermodynamique. Ainsi, lorsque selon le principe de Berthelot on dit qu'un système chimique libère de la chaleur, c'est qu'au cours de la transformation il s'est formé des liaisons chimiques plus fortes que celles qui existaient à l'origine. Connaissant les énergies de liaison, on peut déterminer par le calcul la chaleur de réaction, c'est-à-dire, pour une réaction ayant lieu à pression constante, la variation d'*enthalpie*. Cette grandeur thermodynamique sera définie en physique ; nous nous bornerons ici à dire qu'elle caractérise les chaleurs de transformation à pression constante (voir chapitre *La thermodynamique*).

De même, la **règle de Matignon** exprime en fait que dans une réaction chimique l'état final le plus probable sera celui qui fait appel au plus grand nombre de molécules. Cette probabilité est mesurée par une fonction thermodynamique : l'*entropie*. En d'autres termes, une réaction chimique évolue dans le sens de l'augmentation du nombre des molécules, c'est-à-dire vers un état d'entropie plus élevé. L'entropie augmente avec la température, et c'est ainsi que les systèmes chimiques réalisent leur tendance au désordre dans la fusion, l'évaporation, la sublimation, par élévation de température. Comme pour l'enthalpie, on se bornera à donner de l'entropie la définition d'une grandeur thermodynamique caractérisant le degré de désordre d'un système (voir chapitre *La thermodynamique*).

Ainsi, les deux principes moteurs des réactions chimiques peuvent, en se neutralisant ou en ajoutant leurs effets, donner lieu à quatre types principaux de réactions.

Une réaction endothermique qui s'accompagne d'une diminution d'entropie est impossible ; elle est équilibrée si elle se fait avec augmentation d'entropie.

Une réaction exothermique est toujours possible ; elle est complète si elle se fait avec augmentation de l'entropie ; elle est équilibrée si l'entropie diminue.

On distinguera donc :
— les *réactions endothermiques équilibrées,*
— les *réactions exothermiques équilibrées,*
— les *réactions complètes* (ou *totales*),
— les *réactions impossibles*.

La thermodynamique chimique définit ce que l'on appelle le *potentiel chimique,* qui caractérise chaque système chimique et que l'on peut comparer à un potentiel de gravité. En d'autres termes, un système chimique est instable par rapport aux systèmes dont le potentiel chimique est inférieur au sien. Ce potentiel varie de façon à peu près linéaire avec la température, mais la pente de ces variations varie avec les systèmes.

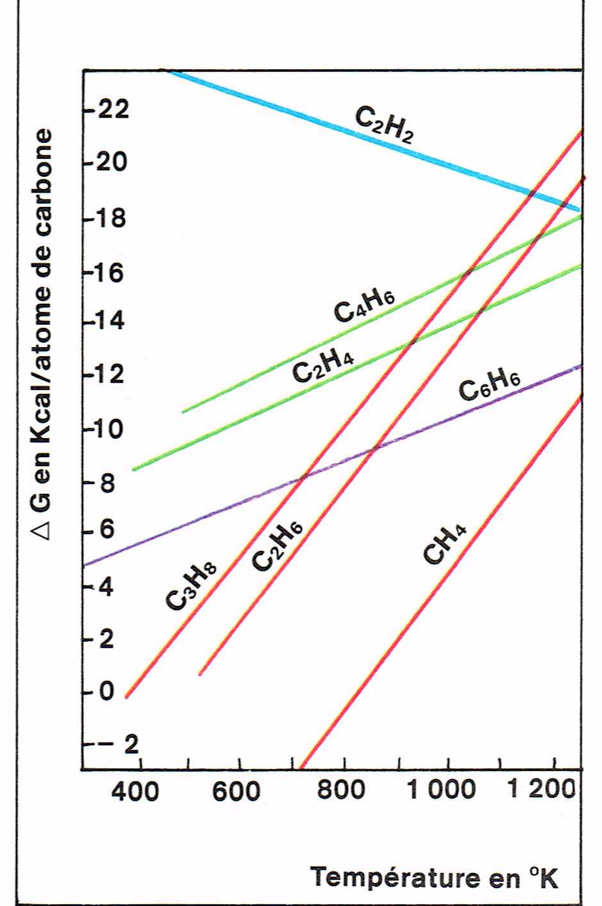
On peut tracer des *courbes potentiel chimique-température* qui permettent de prévoir dans quel domaine de température un système chimique est stable par rapport à un autre, et par conséquent de prévoir la possibilité d'une réaction.

Il n'est pas suffisant pour le chimiste de prévoir qu'une réaction est possible, il doit en outre pouvoir en connaître la vitesse en fonction des paramètres température, pression et concentration. C'est la *cinétique chimique* qui permet de prévoir la vitesse de la réaction chimique. Si l'on désire, par exemple, préparer du cyclohexane à partir de benzène, on apprend par la thermodynamique que la réaction est possible à basse température. En pratique, si l'on met du benzène en présence d'hydrogène, on n'observe aucune réaction. La raison en est que les molécules en présence, bien qu'animées des mouvements dus à la chaleur et subissant des chocs réciproques, ne reçoivent pas lors de ces collisions l'énergie



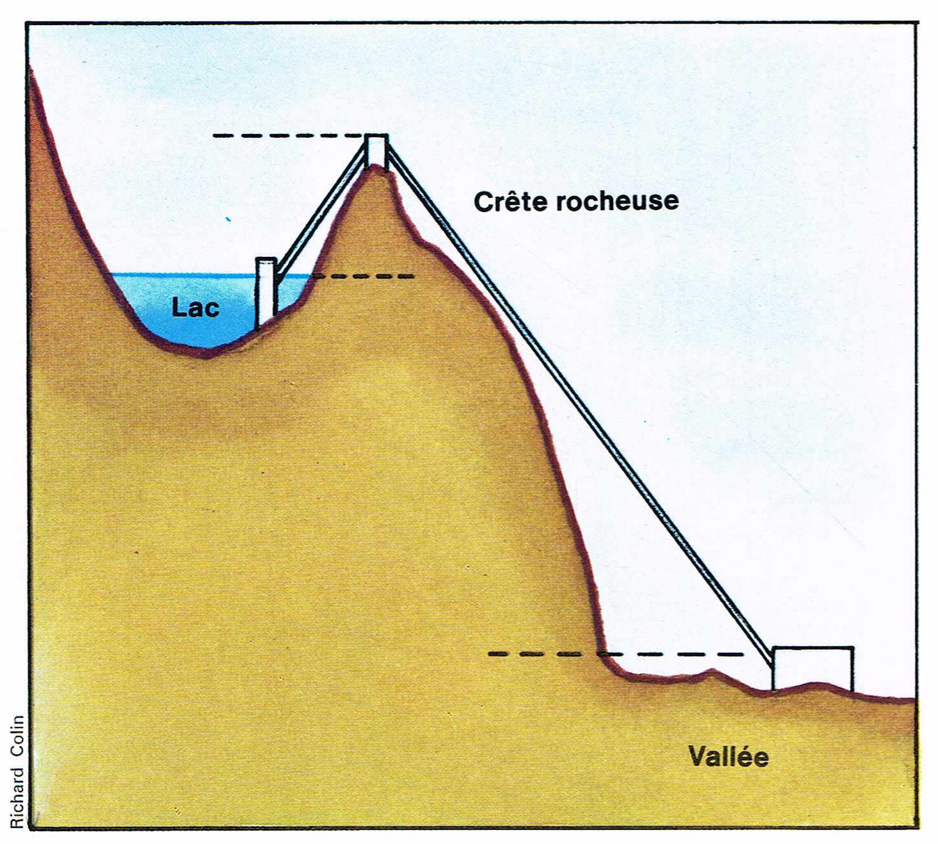
Palais de la découverte - Paris

▲ **Marcelin Berthelot** ***(1827-1907) dans son laboratoire. Le principe de Berthelot, ou principe du travail maximal, indique qu' « un système chimique laissé à lui-même évolue de façon à libérer le plus de chaleur ».***



Richard Colin

◀ ***Courbes de l'énergie libre de formation de quelques hydrocarbures en fonction de la température : cette énergie varie de façon linéaire avec la température.***



▲ ***La notion de barrière de potentiel peut être schématisée en comparant le cours de la réaction chimique au passage de l'eau dans une canalisation destinée à alimenter une vallée à partir d'un lac de montagne, lorsqu'une crête rocheuse interdit la descente directe de l'eau par gravité : il est alors nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'eau monte au-dessus de l'obstacle rocheux; en termes chimiques, cette énergie est l'énergie d'activation de la réaction.***

nécessaire au déclenchement de l'acte chimique. En effet, pour aller de l'état initial à l'état final, le système doit passer par un état plus difficile à atteindre que l'état final. Cet état de niveau énergétique supérieur consiste dans les premières distorsions de la molécule initiale. On dit que le système doit passer par un *état activé* et qu'il lui faut vaincre une *barrière de potentiel* pour redescendre à l'état final le plus stable.

On peut schématiser cette notion de barrière de potentiel en comparant le cours de la réaction au passage de l'eau dans une canalisation destinée à alimenter une vallée à partir d'un lac de montagne. Une crête rocheuse interdisant le passage direct de l'eau qui par gravité atteindrait la vallée, on doit d'abord fournir de l'énergie pour que l'eau monte au-dessus de l'obstacle rocheux. L'énergie à fournir dépend évidemment de la hauteur de la crête rocheuse à franchir. En termes chimiques, cette énergie est l'*énergie d'activation* de la réaction.

La transformation des systèmes métastables, même si elle s'accompagne au total d'un dégagement de chaleur, nécessite donc pour être déclenchée un certain apport d'énergie : c'est l'énergie d'activation. C'est ainsi que la combustion du charbon dans l'air ne peut avoir lieu que s'il est porté à une certaine température.

Dans le cas des réactions chimiques de synthèse, l'inconvénient de l'activation thermique est son manque de sélectivité ; en effet, toutes les molécules d'un système formé de plusieurs réactifs seront activées à des degrés semblables, favorisant ainsi des réactions indésirables.

On a donc recours à d'autres moyens d'activation que la chaleur, et, en particulier, à l'*activation catalytique*. Dans ce cas, on augmente la vitesse de la réaction en introduisant dans le système une substance étrangère qui, sans être consommée lors de la transformation, permet cependant de l'activer. Cette substance est le *catalyseur*.

On peut encore activer, comme on le verra plus loin, les réactions chimiques au moyen des radiations lumineuses, de radiations diverses de l'énergie électrique, enfin, par entraînement, c'est-à-dire en déclenchant la réaction par une autre réaction qui se produit spontanément.

La connaissance parfaite d'une réaction chimique nécessite que soit précisé dans quelle phase elle se produit, ou à quelle interface.

Les réactions qui se déroulent au sein d'une phase (gazeuse, liquide ou solide) sont dites *réactions homogènes*.

Les réactions qui se déroulent à l'interface de deux milieux sont dites *réactions hétérogènes*. Pour les réactions catalytiques, selon que le catalyseur est soluble dans le milieu ou constitue une phase distincte (le plus souvent solide), on parle de catalyse homogène ou hétérogène. On aura intérêt, si l'on désire augmenter le rendement d'une réaction catalytique, à augmenter le plus possible la surface catalytique, en utilisant des catalyseurs très divisés ou très poreux. Mais dans certains cas, les parois des récipients où se produisent les réactions ont sur celles-ci une action inhibitrice certaine. Dans ces cas, une augmentation du rapport surface/volume diminuera considérablement la vitesse de réaction. Ainsi, dans l'action du chlore sur le méthane en présence de lumière, la réaction, rapide dans de grands récipients, est pratiquement inexistante dans des petits tubes de quelques millimètres de diamètre.

La connaissance de la nature homogène ou hétérogène d'une réaction chimique est de la plus grande importance pour sa conduite dans des réacteurs industriels. A ce niveau, en effet, les problèmes de transferts de masse et de chaleur prennent une très grande importance, et leur solution n'est pas la même selon que la réaction est homogène (c'est le cas le plus simple) ou hétérogène. Les formes chimiques actives des réactions sont de natures diverses et, souvent, on ignore par quel mécanisme intime la réaction se produit. Leur connaissance est cependant très importante, non seulement d'un point de vue fondamental mais aussi pour la réalisation pratique d'une transformation chimique. Parmi les formes actives qui peuvent participer au déroulement d'une réaction, on distingue : les molécules activées, les radicaux libres, les ions et les complexes.

Le mécanisme intime des réactions

Les réactions chimiques passent par des intermédiaires instables ; parmi ceux-ci, on peut citer les ions. Un **ion** est un atome ou une molécule dont l'état électronique est instable et qui a acquis une *charge positive (cation)* ou gagné une *charge négative (anion)*. Ces ions peuvent résulter de la coupure d'une liaison chimique. C'est la *scission hétérolytique,* que l'on peut schématiser comme suit :

$$A - B \rightarrow A:^{-} + B^{+}.$$

Les deux atomes A et B de la liaison se sont transformés en ions.

En phase gazeuse, la formation d'ions ne peut se faire par une simple élévation de la température. Pour créer l'ionisation des gaz, il faut des décharges électriques ou l'action des rayons X, ou encore celle des particules α. Le spectrographe de masse, précieux moyen d'analyse, permet de séparer et d'identifier les particules chargées produites par l'action de rayons corpusculaires ou électromagnétiques sur une substance donnée. Les ions interviennent énormément dans les réactions en solution dans l'eau. L'union d'ions de charges opposées pour former une molécule se fait sans énergie d'activation particulière ; il en résulte que les réactions de neutralisation sont rapides et instantanées.

Par contre les réactions entre ions de même signe, qui ne sont pas favorisées par l'attraction électrostatique, sont beaucoup plus lentes. Les ions peuvent aussi réagir avec les molécules. Par exemple, la réaction d'hydrolyse des dérivés halogénés pour former des alcools peut s'écrire :

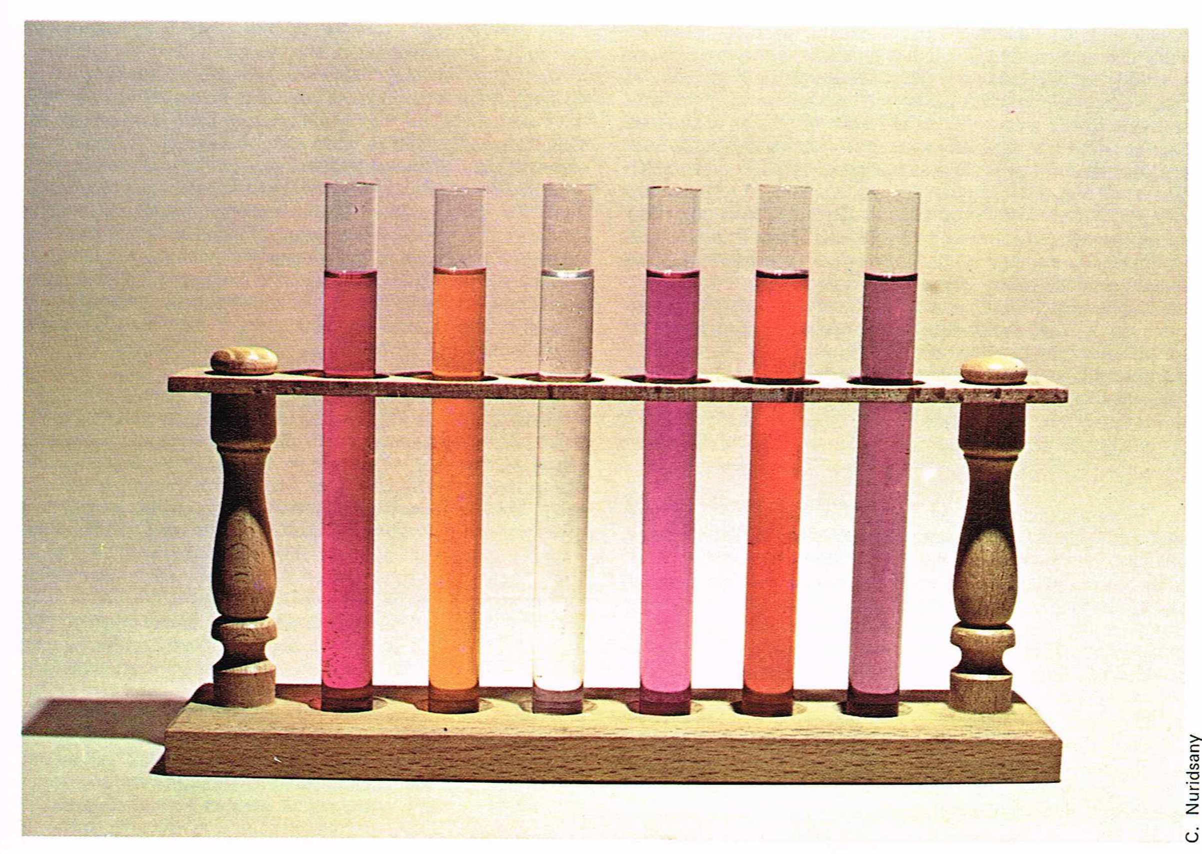
$$RX + OH^{-} \rightarrow ROH + X^{-}.$$

L'ion ne subissant de la part de la molécule neutre ni attraction ni répulsion, la force ionique du milieu a peu d'importance dans ce type de réaction.

Les ions peuvent catalyser des réactions ; c'est le cas de certaines hydrolyses et isomérisations catalysées par les ions H^{+} ou OH^{-}.

Généralement, on pense aux molécules de la chimie minérale lorsque l'on parle de réactions ioniques. En fait, un grand nombre de composés chimiques peuvent former des ions. C'est le cas des molécules organiques. Ainsi, dans l'éther, le triphénylméthane réagit avec le potassium avec libération d'hydrogène et formation de deux ions, un ion négatif carboné, ou *carbanion,* et l'ion potassium positif :

$$(C_6H_5)_3CH + K \rightarrow (C_6H_5)_3C^{-} + K^{+} + 1/2H_2.$$



C. Nuridsany

◀ ***Différents*** **réactifs colorés** ***utilisés en chimie analytique ; de gauche à droite, eau iodée, fuchsine, hélianthine, liqueur de Fehling, sulfate d'indigo et permanganate de potassium.***

De même, le chlorure de triphénylméthyle peut, dans certaines conditions, se dissocier en un ion carboné positif appelé *ion carbonium,* ou *carbocation,* et en ion chlore négatif :

$$(C_6H_5)_3CCl \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + Cl^-.$$

Les changements de coloration qui accompagnent l'ionisation de certains composés organiques peuvent être mis à profit pour montrer l'apparition d'ions dans un milieu. C'est la base de l'emploi des indicateurs colorés, comme nous le verrons plus loin à propos de l'analyse chimique.

Mais les carbocations et les carbanions jouent un rôle important dans le mécanisme de nombreuses réactions de la chimie organique. C'est ainsi que la polymérisation de l'isobutène en caoutchouc butyle met en jeu comme intermédiaire instable le carbocation tertiobutyle :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}\,+$$

La polymérisation des diènes en caoutchoucs synthétiques peut se faire grâce à l'intervention de carbanions formés intermédiairement, grâce aux systèmes catalytiques, tel le butyl-lithium. Ainsi, les ions interviennent dans de très nombreuses réactions de la chimie organique et minérale.

Un deuxième type d'intermédiaire actif des réactions chimiques est constitué par les **radicaux** ou les atomes. Ceux-ci peuvent être engendrés par la scission homolytique de certaines liaisons. Ainsi, portés à haute température ou soumis à des radiations lumineuses de longueur d'onde appropriée (3 400 Å pour le chlore), les halogènes se scindent en atomes :

$$Cl_2 \rightleftharpoons Cl\cdot + Cl\cdot$$

Certains radicaux organiques peuvent provenir de la dissociation homolytique de liaisons particulièrement labiles.

Certains radicaux peuvent acquérir la stabilité de molécules organiques. Ainsi, l'hexaphényléthane est un composé incolore dont les solutions se colorent très rapidement en jaune par libération de radicaux triphénylméthyle :

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3C\cdot$$

Bien qu'il ne soit pas toujours aussi facile de les mettre en évidence d'une manière directe, les radicaux interviennent dans de nombreuses réactions.

Ainsi, la combustion des hydrocarbures, le cracking thermique des fractions pétrolières, la synthèse du polystyrène ou du polychlorure de vinyle mettent en jeu des *radicaux libres.* Dans certains cas, ceux-ci sont engendrés par la décomposition thermique des molécules à transformer (cas du cracking) ; dans d'autres cas, ils sont produits *in situ* par addition au milieu réactionnel de substances aisément décomposables en radicaux (cas des polymérisations radicalaires). Dans ces derniers cas, les composés les plus employés sont des peroxydes organiques (peroxydes de benzoyle, d'acétyle, de tertiobutyle) dont la liaison O—O se rompt facilement sous l'influence de la chaleur :

$$\underset{\text{peroxyde de benzoyle}}{C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_5} \rightarrow 2\,C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\cdot \;\;\downarrow\;\; C_6H_5\cdot + CO_2$$

ou des diazoïques qui, par perte d'une molécule d'azote, engendrent deux radicaux. C'est le cas du diazobisisobutyronitrile (A.D.B.N.).

$$N\equiv C-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-N=N-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-C\equiv N \rightarrow N_2 + 2N\equiv\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}\cdot$$

On peut encore engendrer par électrolyse les radicaux indispensables au déroulement de la réaction. Ainsi, dans la réaction de Kolbe sur les sels de sodium des acides organiques, on a :

$$2R-COO^- \xrightarrow{+\,e^-} 2R-COO\cdot \xrightarrow{-\,CO_2} 2R\cdot \rightarrow R-R$$

On utilise, enfin, pour engendrer les radicaux libres l'action de composés oxydants ou réducteurs. Par exemple, dans certaines polymérisations, on utilisera le couple sel ferreux-eau oxygénée pour engendrer des radicaux ·OH :

$$Fe^{++} + HO:OH \rightarrow Fe\,OH^{++} + \cdot OH$$

Un état également instable et réactif d'une espèce chimique est constitué par les *molécules excitées*. Dans ces formes activées, un électron a quitté l'orbitale où il se trouve normalement pour aller dans une orbitale dans laquelle il est moins lié à l'édifice chimique. Ces états excités peuvent être obtenus par *irradiation* mais sont souvent les intermédiaires normaux de réactions chimiques.

Enfin, l'état d'activation dans une réaction chimique peut être apporté par un *complexe*. Ce complexe peut se former avec des ions. C'est ainsi que beaucoup de réactions catalysées par les acides et les bases sont expliquées par la fixation d'un proton ou d'un ion hydroxyle sur le réactif. Par exemple, dans les réactions de substitution du groupement OH des alcools, la réaction est rendue possible par la formation du produit intermédiaire de fixation du proton sur l'alcool :

$$R:\ddot{\underset{..}{O}}:H + H^+ \rightleftharpoons R:\overset{H}{\underset{..}{\ddot{O}}}:H^+$$

L'élimination de H_2O par l'espèce substituante (Br^- par exemple) est alors plus aisée que n'aurait été l'élimination de OH^-.

Un autre exemple d'intervention de complexes est celui de l'halogénation des hydrocarbures aromatiques. Dans ce cas, un catalyseur (le plus souvent $FeCl_3$) polarise la liaison halogène-halogène, et l'extrémité positive du dipôle ainsi engendré forme avec le noyau aromatique un complexe appelé *complexe* π, qui précède la création d'une liaison σ C — halogène et l'élimination de l'hydracide (voir *L'halogénation des aromatiques*).

Certaines molécules employées pour catalyser des réactions forment un complexe avec le réactif. C'est le cas, par exemple, de BF_3 qui forme avec l'éther éthylique ou l'acide acétique des complexes isolables (l'éthérate de fluorure de bore par exemple). Dans la réaction de Friedel et Crafts, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ forme, avec les réactifs et les produits, des complexes dont la stabilité détermine la cinétique de la réaction. Ainsi, on admet que dans l'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques il se forme intermédiairement le complexe :

$$\left[\begin{matrix} & Cl & \\ & \cdot\cdot & \\ Cl: & Al & :Cl \\ & \cdot\cdot & \\ & Cl & \end{matrix}\right]^- R^+$$

entre le chlorure d'aluminium et des traces de dérivés halogénés R—Cl. Ce complexe est la source d'ions carbonium R^+ qui interviennent dans le mécanisme ionique de l'isomérisation.

Beaucoup de catalyseurs sont, comme nous le verrons plus tard, des métaux de transition (nickel, platine, fer, etc.) ou leurs dérivés (oxydes, sulfures, etc.). On peut expliquer leur comportement par leur aptitude à former des complexes qui mettent en jeu leurs orbitales *d* vacantes et certaines de leurs orbitales hybrides. La catalyse homogène par complexes consiste à former des intermédiaires actifs de transformation chimique en synthétisant des complexes métalliques (voir *La catalyse*). Les complexes sont des intermédiaires très importants dans toutes les réactions biochimiques. C'est ainsi que les enzymes interviennent grâce à des processus où les complexes mis en cause ne sont pas sans rappeler ceux de la catalyse hétérogène.

Il serait erroné de dire qu'actuellement la chimie est capable de décrire le mécanisme intime de toutes les réactions dont elle maîtrise le déroulement. Dans bien des cas, en effet, bien que l'on puisse mettre en évidence un schéma réactionnel d'ensemble, il est impossible d'affirmer l'existence des formes intermédiaires instables qui interviennent dans la transformation considérée. On peut certes le plus souvent affirmer que l'intermédiaire est ionique, radicalaire ou complexe, mais très souvent sa description ne va pas au-delà de cette affirmation. Même lorsque l'on ajoute à des réactifs l'intermédiaire présumé de leur réaction, on ne peut affirmer qu'il ne se transformera pas dans le milieu en un intermédiaire réel, dont celui que l'on a introduit n'aura été que le *précurseur*. Le caractère très réactif des espèces intermédiaires rend obligatoirement difficile et souvent impossible leur isolement. Leur existence n'est généralement étayée que par la convergence de différentes méthodes d'investigation. Au premier plan de celles-ci il faut citer la *thermodynamique,* qui détermine avec rigueur les conditions d'équilibre des états initial et final des réactions chimiques, et la *cinétique chimique,* qui traite d'aspects plus complexes du phénomène chimique et plus particulièrement de la vitesse de passage de l'état initial à l'état final dans un état de non-équilibre. La thermodynamique détermine l'aptitude du système chimique à passer d'un état à l'autre, c'est-à-dire en quelque sorte la force motrice du système, la cinétique traitant de la manière dont cette évolution a lieu. Il y a donc lieu, avant d'aborder les réactions chimiques, de rappeler brièvement les bases de la thermodynamique et de la cinétique chimique.

La thermodynamique

Le **premier principe de la thermodynamique** est celui de la *conservation de l'énergie*. De même que le principe de conservation de la matière permet une description quantitative des transformations que celle-ci subit dans les réactions chimiques, de même, le premier principe permet de rendre compte des différentes transformations d'énergie qui accompagnent la réaction.

En toute rigueur, on pourrait dire que la conservation de l'énergie n'est pas une loi absolue et que, suivant la fameuse équation d'Einstein qui lie la masse à l'énergie, $E = mc^2$, chaque fois qu'il apparaît de l'énergie E, une certaine masse *m* disparaît. En fait, *c* représentant la vitesse de la lumière, soit 300 000 km/s ou $3 \cdot 10^{10}$ cm/s, la perte de masse lors d'une réaction chimique est plus que négligeable et notoirement en deçà de ce que nos appareils de mesure permettent de détecter. On néglige donc cet aspect des transformations de la matière et de l'énergie que l'on considère séparément.

Il est impossible de mesurer le contenu énergétique d'un système chimique de la manière dont on détermine sa masse par exemple; on peut cependant en mesurer les variations d'énergie.

Les systèmes chimiques renferment différents types d'énergie, parmi lesquels on peut citer :

— l'*énergie interne;* ce sont les forces intermoléculaires, les énergies de liaison entre atomes et les énergies correspondant aux mouvements divers des molécules (translation, vibration, rotation, etc.) ;

— l'*énergie potentielle* dans le champ de gravitation ; en d'autres termes, le travail des forces de pesanteur ;

— l'*énergie cinétique;* dans un système ouvert, on devra tenir compte de l'énergie cinétique des courants de matières (écoulements de fluides par exemple).

On peut ajouter à cela l'énergie résultant des forces de tension superficielle, l'énergie magnétique, etc.

Le premier principe enseigne que la variation globale d'énergie qui accompagne un processus chimique ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Cette variation d'énergie est égale à la somme de la quantité de travail et de chaleur échangée. On l'exprime ainsi pour un système matériellement isolé :

$$\Delta U = Q + W,$$

où ΔU est la variation d'énergie interne, Q et W respectivement la quantité de chaleur et la quantité de travail échangées. On compte comme positive toute énergie fournie au système.

Pour une transformation à volume constant, le travail des forces de pression étant nul, l'expression se réduit à :

$$\Delta U_v = Q_v.$$

Pour une transformation à pression constante, on a :

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_P - P(V_2 - V_1),$$

que l'on peut écrire :

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_P.$$

Cette expression conduit à utiliser une fonction caractéristique du système que l'on appelle *enthalpie* et qui est reliée à l'énergie interne U par l'égalité : $H = U + PV$.

Si la transformation a lieu à pression constante, $\Delta U + P\Delta V$ représente la chaleur reçue par le système et qui a été transformée en travail : $P\Delta V$, auquel s'ajoute une certaine augmentation de l'énergie interne U du système. Dans ce cas, la différence entre l'enthalpie de l'état final et celle de l'état initial est égale à la chaleur de

réaction à pression constante Q_P :

$$(\Delta H)_P = Q_P;$$

l'enthalpie H joue le rôle de l'énergie interne U pour les réactions à volume constant.

Comme toutes les fonctions thermodynamiques, l'enthalpie ne peut être exprimée en valeur absolue. On n'en détermine que des variations.

Dans l'expression d'une réaction chimique, on peut, outre l'égalité pondérale entre les produits formés et les réactifs de départ, exprimer sa *variation d'enthalpie*, c'est-à-dire la *chaleur de réaction*. Comme il s'agit de variations, on doit fixer un état de référence ; on prend habituellement 1 bar pour la pression et 25 °C (298 °K) pour la température, les gaz étant pris à l'état de gaz parfaits. On exprime donc les quantités de chaleur par $\Delta H°_{298}$ pour l'état de référence. Pour des états différents de l'état de référence, il faut connaître les variations de H. Ce sont les mesures calorimétriques de réactions de combustion, dont la somme algébrique sert à retrouver la réaction principale, qui permettent de mesurer les quantités de chaleur. Mais les calorimètres opérant le plus souvent à volume constant (calorimètres clos), ils fournissent ΔU et non ΔH.

Les enthalpies des substances élémentaires sont données dans des tables relatives à l'état standard. On trouve aussi les enthalpies pour les réactions de combustion (chaleurs de combustion) et pour diverses réactions chimiques (chaleurs de réaction).

Le **deuxième principe de la thermodynamique** limite les possibilités de transformation de la chaleur en travail. S'il est possible de transformer intégralement du travail en chaleur, la réciproque n'est pas vraie. Une machine thermique ne peut céder uniquement sous forme de travail la chaleur empruntée à la source chaude ; un certain gaspillage est inéluctable. La chaleur ne peut être transformée en travail que si une autre quantité de chaleur passe de la source chaude à la source froide. Le rapport des chaleurs Q_1 (reçue de la source chaude) et Q_2 (reçue de la source froide par une machine réversible) est égal au rapport $\frac{T_1}{T_2}$ des températures absolues des deux sources.

Dans un cycle réversible, on a donc :

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{ou} \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Dans une transformation réversible amenant un système d'un état initial *i* à un état final *f*, la valeur de l'intégrale $\int_i^f \frac{dQ}{T}$ est égale à la variation $S_f—S_i$ d'une fonction S, l'*entropie*. Si la transformation est irréversible, $dS > \frac{dQ}{T}$; si, de plus, elle est adiabatique ($dQ = 0$), on a $dS > 0$. Ainsi, contrairement à l'énergie interne, qui reste constante, l'entropie d'un *système isolé*, lorsqu'il subit une transformation irréversible, ne peut qu'augmenter. Une caractéristique fondamentale des processus irréversibles est qu'ils conduisent à une augmentation de l'entropie et réduisent progressivement l'aptitude du système à fournir du travail. On dit que ces systèmes tendent vers le désordre. L'état de désordre est plus probable que l'état ordonné. Ainsi, une réaction spontanée va d'un état de faible probabilité à un état de probabilité plus élevé.

Boltzmann, considérant que l'entropie augmente dans les processus spontanés et liant cette augmentation du désordre à la probabilité, proposait en 1896 l'équation suivante :

$$S = k \cdot ln Y + c^{te},$$

où S est l'entropie du système, *k* la constante de Boltzmann, et Y le rapport de la probabilité de l'état actuel à celle de l'état où régnerait un ordre complet.

En 1912, Planck suggérait que la constante indéterminée devait être nulle :

$$S = k \cdot ln Y.$$

Dans un arrangement totalement ordonné comme on peut le trouver dans un solide à la température du zéro absolu, Y serait égal à l'unité et S égal à 0.

Le **troisième principe de la thermodynamique** assigne à l'entropie de tout système cristallisé une valeur nulle au zéro absolu. Cela revient à admettre qu'à cette température toute énergie cinétique de translation, de rotation, toute vibration ayant disparu, le cristal se trouve dans un état parfaitement ordonné. Ainsi, toute substance possède une entropie définie par une valeur absolue indépendante de l'origine arbitraire que l'on est contraint de définir pour les autres fonctions thermodynamiques.

En résumé, sans s'étendre sur la thermodynamique, qui concerne surtout les physiciens, on peut affirmer que la notion d'enthalpie (chaleur de formation, chaleur de réaction) est des plus utiles pour le chimiste : elle lui permet de prévoir par le calcul le résultat de réactions chimiques. De même, l'entropie permet d'expliquer pourquoi certaines réactions sont si favorisées bien qu'elles produisent peu, et parfois pas, de chaleur.

S'il est utile au chimiste de prévoir les effets thermiques des réactions chimiques et leurs possibilités d'existence, il lui est non moins nécessaire de connaître l'influence des différents facteurs sur la vitesse de ces transformations. C'est la cinétique chimique qui va traiter de ce second aspect des réactions.

La cinétique chimique

La cinétique chimique traite de l'influence de différents facteurs physiques (température, pression, concentration) sur la vitesse des réactions. Celle-ci est mesurée par la variation, en fonction du temps, de la concentration des espèces chimiques intervenant dans la réaction.

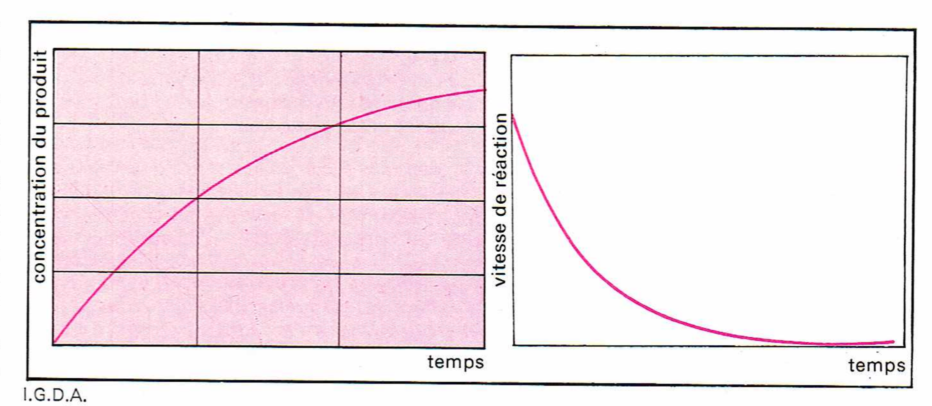
Influence de la concentration — Ordre des réactions

Dans certains cas, la vitesse est proportionnelle à une puissance simple de la concentration C_1, C_2... des réactifs :

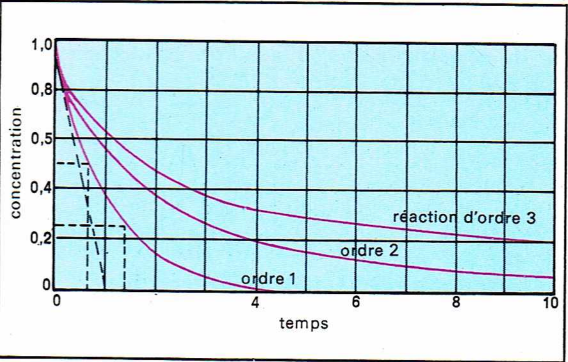
$$V = kC_1^n \cdot C_2^m...$$

On dit que la réaction est d'ordre $(n + m)$, somme des exposants. Mais elle est d'ordre partiel *n* par rapport au corps 1, *m* par rapport au corps 2, etc. La réaction peut présenter un ordre par rapport aux réactifs, mais aussi par rapport aux produits : l'ordre peut être entier ou fractionnaire, positif ou négatif. Pour les réactions simples, l'ordre est un nombre entier qui n'excède pas 3. En effet, la probabilité que plus de trois molécules se rencontrent avec l'énergie d'activation nécessaire à leur réaction (choc triple) est très faible. En ce qui concerne les réactions complexes, qui, en fait, sont la somme de plusieurs équations successives, il est nécessaire d'utiliser plusieurs équations cinétiques pour en décrire le mécanisme.

Il est important de souligner ici que l'équation cinétique ne correspond pas toujours à l'équation stœchiométrique.



I.G.D.A.

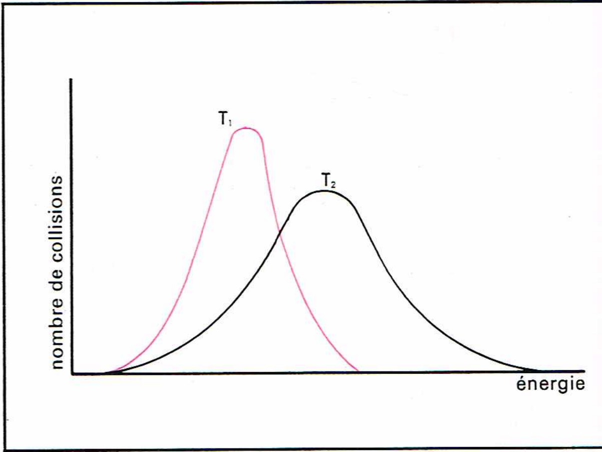


I.G.D.A.

▲ *A gauche, relation entre la concentration en produit formé et le temps dans le cas d'une réaction d'ordre 1. A droite, relation entre la vitesse de réaction et le temps dans le cas d'une réaction d'ordre 1.*

◀ *Comparaison entre le déroulement de réactions d'ordres 1, 2 et 3, lorsque la concentration initiale en réactifs et la vitesse initiale sont égales dans les trois cas.*

▶ *Variations du nombre de collisions en fonction de l'énergie de la molécule, à différentes températures.*



I.G.D.A.

Le cas de la synthèse thermique des hydracides halogénés est, à ce point de vue, particulièrement illustratif. Alors que pour l'acide iodhydrique les ordres sont bien ceux qui correspondent à la stœchiométrie :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2IH$$

et
$$V = k(H_2)(I_2),$$

dans le cas de l'acide bromhydrique, l'expression de la vitesse se complique énormément tandis que la stœchiométrie reste la même :

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

et
$$V = k \frac{(H_2)\sqrt{(Br_2)}}{C + \frac{(HBr)}{(Br_2)}}$$

— Les *réactions d'ordre 1* sont celles dont la vitesse est proportionnelle à la concentration d'un seul des corps réagissants :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_1 C.$$

Cette expression montre que la constante k est égale à la vitesse pour une valeur unitaire de la concentration. Par ailleurs, mise sous la forme :

$$k_1 = -\frac{dC}{C} \cdot \frac{1}{dt},$$

elle fait ressortir que la vitesse est égale à la fraction de réactif $\left(-\frac{dC}{C}\right)$ qui se transforme par unité de temps ($dt = 1$).

L'ordre 1 peut signifier que le processus chimique se produit en un acte unique n'impliquant qu'une particule, mais il correspond le plus souvent à des phénomènes complexes dans lesquels un seul corps traduit son intervention par l'influence de sa concentration sur la vitesse de la réaction.

— Dans les *réactions d'ordre 2,* la vitesse est proportionnelle au produit de la concentration de deux réactifs ou au carré de la concentration d'un seul corps :

$$V = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{ou} \quad V = k_2 \cdot C^2.$$

Dans ce cas la constante de vitesse est égale à la vitesse de réaction lorsque la concentration (ou le produit des concentrations) est égale à l'unité.

— Les *réactions d'ordre* 3 sont très peu nombreuses. En fait, la plupart de celles que l'on connaît correspondent à des réactions où la concentration de deux ou d'un seul des réactifs est maintenue constante.

Influence de la température

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs mais aussi de la température. C'est en 1889 qu'Arrhenius proposa la relation qui lie la vitesse de réaction à la température :

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Dans cette expression, k est la constante de vitesse, E l'énergie d'activation et A un facteur pratiquement indépendant de la température qui, dans les réactions bimoléculaires, est le *nombre de collisions.* En outre, e est la base des logarithmes naturels, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. La constante A de l'équation d'Arrhenius a été interprétée par Eyring; elle s'écrit :

$$A = \frac{1}{h\nu^* CN}$$

où h est la constante de Planck, ν^* le coefficient de fugacité du complexe activé, C le facteur de compressibilité moyen du milieu réactionnel, et N le nombre d'Avogadro.

D'après la théorie d'Eyring, la réaction passe par l'intermédiaire d'un complexe activé qui se décompose ensuite pour former les produits. On peut, grâce à cette théorie, prévoir les constantes de vitesse à partir de la structure chimique et de la répartition d'énergie. Malheureusement, ces résultats sont généralement très qualitatifs et ne donnent encore que des ordres de grandeur des vitesses.

Les réactions réversibles et irréversibles

Dans l'étude de la vitesse des réactions, il faut faire une autre distinction importante : entre les réactions irréversibles et réversibles.

Une réaction chimique est dite *irréversible* si elle évolue vers un système final dans lequel un ou tous les constituants du système initial ont disparu. C'est le cas, par exemple, de la formation de l'eau par action de l'hydrogène sur l'oxygène (mélange tonnant).

La réaction est dite *réversible* si elle s'arrête en apparence à un moment où les constituants du système initial et du système final subsistent en présence les uns des autres sans que leurs concentrations molaires varient. Il y a alors *équilibre chimique*. Pour une réaction donnée, s'effectuant avec une certaine vitesse, l'équilibre est atteint si la réaction inverse s'effectue à la même vitesse. C'est, par exemple, le cas d'une réaction entre un alcool et un acide organique donnant un ester et de l'eau, et inversement :

$$RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$$

Si le système initial est indiqué par A + B et le système final par AB, les molécules AB se dissocient en A et B avec une vitesse v' alors que les molécules A et B forment des molécules AB avec une vitesse v :

$$A + B \underset{v'}{\overset{v}{\rightleftharpoons}} AB$$

L'équilibre est atteint si $v = v'$.
Comme $v = k \cdot C_A \cdot C_B$ et $v' = k' \cdot C_{AB}$, on a pour l'état d'équilibre :

$$k \cdot C_A \cdot C_B = k' \cdot C_{AB}$$

et donc :

$$\frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = \frac{k}{k'} = K$$

où K est la constante d'équilibre pour une température donnée.

Pour les réactions réversibles, il y a lieu de remarquer que l'équilibre se déplace sous l'effet de l'augmentation de la pression dans le cas des milieux gazeux et sous l'effet d'une augmentation de température. Dans le premier cas, l'équilibre se déplace du côté du volume minimal, et inversement en cas de diminution de la pression. Dans le deuxième cas, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction qui absorbe de la chaleur, et inversement en cas de diminution de la température.

En ce qui concerne les catalyseurs qui, comme nous le verrons plus loin, ont pour effet d'augmenter la vitesse des réactions, ils n'ont aucun effet sur la constante d'équilibre.

Dans la pratique, on peut favoriser la production d'un composé issu d'une réaction équilibrée, en éliminant celui-ci à mesure de sa formation ou en éliminant le coproduit de la réaction. Ainsi, dans la préparation des esters par action des acides sur les alcools, on déplace l'équilibre vers la transformation totale en ester en éliminant l'eau formée, par des méthodes physiques ou chimiques.

Mais l'élimination d'un produit de la réaction peut ne pas être souhaitable. Ainsi, dans le cas de *réactions équilibrées autocatalytiques,* c'est-à-dire où le produit de la réaction est nécessaire à l'accomplissement de celle-ci, il serait sans intérêt d'éliminer complètement le produit formé. C'est ce qui se passe dans la préparation des acides gras par hydrolyse des graisses.

En revanche, dans le cas d'une *réaction catalytique inhibée,* on a avantage à soustraire le produit de la réaction inhibiteur de celle-ci.

La cinétique précise donc qu'il n'est pas indifférent d'éliminer l'un quelconque des produits, mais qu'il faut se limiter à celui (ou à ceux) dont l'effet cinétique est nul ou défavorable.

En ce qui concerne l'action de la température, dans le cas des réactions exothermiques, l'élévation de température augmente la vitesse mais fait régresser l'équilibre. C'est ainsi que, thermiquement, la synthèse de l'ammoniac ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$) est réalisable à 1 000 °C, mais la constante d'équilibre est alors de 10^{-7} !

$$K = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} \times P^3_{H_2}} = 10^{-7}$$

Notons au passage que, dans ce cas, ce sont les pressions P des réactifs et des produits qui interviennent dans la constante d'équilibre et non les concentrations.

Ici, l'emploi d'un catalyseur devient une nécessité en permettant de réaliser la réaction à basse température.

Les réactions simultanées ou concurrentes

Il est relativement rare, surtout en chimie organique, qu'une réaction se produise seule et ne conduise qu'au produit que l'on désire obtenir. Très souvent, la réaction principale est accompagnée de réactions secondaires qui se déroulent simultanément en consommant une partie plus ou moins importante du réactif de départ et en diminuant le rendement en produit désiré. Il est important de connaître l'influence de différents paramètres sur la réaction principale et sur la ou les réactions concurrentes, de manière à éviter ces dernières. C'est le plus souvent l'emploi de catalyseurs sélectifs qui permet de résoudre ce problème.

Les réactions consécutives ou successives

Dans les réactions consécutives, les produits d'une réaction subissent une nouvelle réaction qui conduit à de nouveaux produits. Parfois, certaines réactions sont de véritables cascades de transformations successives. Par exemple, dans la réaction du chlore sur le méthane, on forme du chlorure de méthyle; celui-ci réagit à son tour pour donner du chlorure de méthylène, lequel à son tour donne du chloroforme, qui, par réaction sur le chlore, donne le tétrachlorure de carbone :

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$ (chlorure de méthyle)
$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl_2$ (chlorure de méthylène)
$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + CHCl_3$ (chloroforme)
$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow HCl + CCl_4$ (tétrachlorure de carbone).

Dans de telles réactions, il est aisé d'obtenir le produit final avec un rendement excellent; le premier produit peut aussi être fourni avec une certaine sélectivité, à condition de limiter la conversion. En ce qui concerne les produits intermédiaires qui se forment pour disparaître ensuite, leur concentration passe par un maximum en fonction du degré de conversion, mais il est impossible de les obtenir seuls.

Un type particulier de réactions successives est celui des *réactions autocatalytiques,* où la réaction produit son propre catalyseur. Le réactif A se transforme en C grâce à un intermédiaire B qui est le précurseur de C :

$$A \rightarrow B \rightarrow C.$$

Pendant la réaction, B passe par un maximum de concentration puis disparaît en se transformant en C.

Les réactions en chaîne

Dans ces réactions, l'espèce réactive qui permet à la réaction de se réaliser se régénère suivant un processus cyclique. La chloration photochimique ou thermique des composés organiques illustre ce type de réaction :

$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$ *initiation*

$Cl\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HCl$
$R\cdot + Cl_2 \rightarrow R—Cl + Cl\cdot$ } *propagation*

$2R\cdot \rightarrow R—R$
$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2$
$R\cdot + Cl\cdot \rightarrow R—Cl$ } *rupture*

La décomposition sous l'influence de la lumière (ou de la chaleur) des molécules de chlore en radicaux Cl· (ou atomes de chlore) déclenche la réaction. C'est l'étape d'*initiation.* Puis les deux équations suivantes représentent l'étape de *propagation.* On voit que l'atome de chlore attaque une molécule de composé RH (hydrocarbure par exemple) pour former un radical R· ainsi que de l'acide chlorhydrique, et, dans la seconde réaction, le radical R· attaque une molécule de chlore en formant le dérivé halogéné R—Cl et en régénérant un atome de chlore Cl·. Lorsque ce processus est amorcé, il devrait se poursuivre jusqu'à épuisement de l'un des réactifs, mais les réactions de rupture de chaîne l'interrompent en partie en recombinant les atomes et les radicaux ou en faisant des réactions parasites avec les parois du réacteur, avec l'oxygène, etc.

Dans certains cas de réactions en chaîne, une seule particule réactive peut en produire plusieurs autres. Ce phénomène, en se produisant dans un processus cyclique, peut donner lieu à un branchement de chaînes dont le nombre croît rapidement en progression géométrique; la réaction devient alors une *explosion.*

Les réactions en chaîne sont particulièrement intéressantes dans les polymérisations, dans les oxydations, etc. Ce type de mécanisme de réaction est particulièrement sensible aux inhibiteurs car une seule molécule étrangère peut rompre la chaîne de milliers de molécules.

Les réactions en phase hétérogène

Du point de vue de la cinétique chimique, elles ne constituent pas une catégorie de réactions au même titre que les précédentes mais posent un certain nombre de problèmes dans les études quantitatives de réactions. Lorsque l'on parle de réactions en phase hétérogène, on fait souvent allusion à la catalyse, dont il sera question au chapitre suivant. Cependant, les réactions chimiques peuvent être hétérogènes sans être catalytiques. C'est, par exemple, le cas de la réaction d'un gaz sur un liquide dans lequel il est insoluble. Dans ce cas, de même que dans celui d'un liquide sur un solide, il faut faire intervenir, en plus des considérations chimiques, des facteurs physiques qui peuvent être limitatifs de la vitesse réactionnelle. Ainsi, la *vitesse de transfert des réactifs et des produits* entre les deux phases devient très importante et complique énormément le traitement mathématique de la réaction. La *diffusion* est également un facteur important dans les réactions hétérogènes. Dans la pratique, pour réduire l'effet limitatif de la diffusion sur la vitesse de réaction, on opère dans des réacteurs munis de dispositifs efficaces d'agitation.

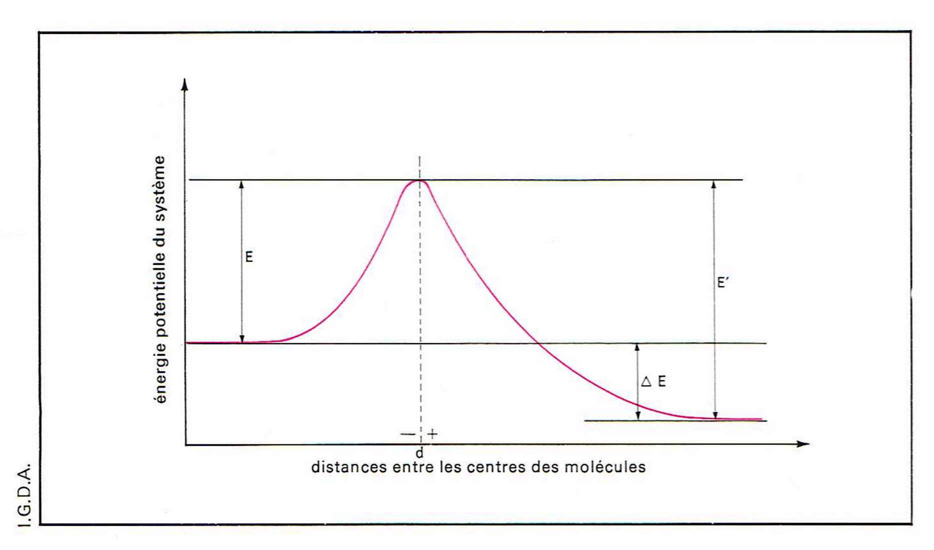
Les réactions chimiques se produisant parfois à des vitesses trop faibles pour être exploitées industriellement, on doit les *activer.* Le moyen le plus couramment utilisé pour activer une réaction est la température, dont l'effet peut être intensifié par l'emploi de catalyseurs. Un autre intérêt des catalyseurs sera d'orienter la réaction vers la production d'un produit à l'exclusion d'autres produits indésirables. Ainsi, les catalyseurs auront un double but : activer une réaction chimique et augmenter sa sélectivité.

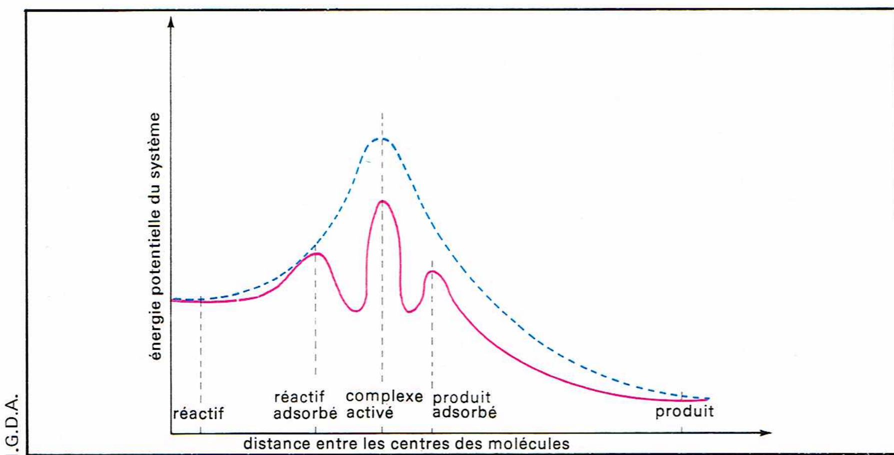
La catalyse

Depuis fort longtemps, l'homme avait observé que certaines substances pouvaient par leur seule présence modifier la vitesse d'une réaction. Ce n'est qu'en 1835 que Berzélius appela ces substances *catalyseurs,* la catalyse étant l'action de ces substances sur les réactions chimiques.

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans y être elle-même impliquée de façon permanente. Lorsque la réaction catalytique a lieu dans une seule phase, il s'agit de *catalyse homogène;* lorsqu'elle a lieu à l'interface de deux phases, il s'agit de *catalyse hétérogène.* On parle parfois de *catalyseurs négatifs,* c'est-à-dire de substances qui diminuent la vitesse d'une réaction; mais la grande majorité des catalyseurs étant utilisée pour favoriser les réactions chimiques et non pour les inhiber, on a gardé du catalyseur la notion d'activateur des réactions.

Par ailleurs, on précise souvent, dans la définition d'un catalyseur d'une réaction, qu'il modifie la vitesse sans être consommé ou altéré. Cette définition est très théorique. En effet, les catalyseurs subissent au cours de l'acte catalytique des modifications qui les altèrent progressivement. D'autre part, lors des manipulations en laboratoire ou dans l'industrie, une certaine perte est inévitable. Bon nombre de catalyseurs hétérogènes subissent des modifications plus ou moins profondes de leur surface catalytique qui obligent à les régénérer périodiquement. Par exemple, le platine déposé sur





▲ ***Courbes des variations de l'énergie potentielle d'un système en fonction de la distance entre le centre des molécules : en haut, durant une réaction normale; en bas, durant une réaction catalysée.***

alumine, utilisé dans le « reforming catalytique », se recouvre de coke qui gêne progressivement l'accès des réactifs et que l'on doit « brûler » périodiquement. Au cours de leur « fonctionnement », certains catalyseurs métalliques subissent des modifications de leur réseau cristallin qui atténuent ou suppriment leur efficacité.

Un certain nombre de principes fondamentaux concernant la catalyse doivent être rappelés ici.

En premier lieu, un catalyseur ne peut accélérer qu'une réaction thermodynamiquement possible; il ne peut pas rendre possible une réaction classée comme impossible par la thermodynamique.

Ensuite, l'équilibre atteint par une réaction est indépendant de la présence d'un catalyseur. En d'autres termes, un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction mais n'en modifie pas la valeur de l'équilibre. Par conséquent, un catalyseur qui accélère la réaction directe accélère également la réaction inverse dans un équilibre. Cela a une application pratique, qui, *a priori,* peut paraître paradoxale : dans l'étude du catalyseur le plus approprié pour une réaction, on recherche souvent celui de la réaction inverse lorsqu'elle est plus aisée à étudier. Enfin, bien que par définition le catalyseur ne soit pas concerné de façon permanente dans la transformation catalytique et en sorte théoriquement inchangé, il peut intervenir de façon temporaire avec le ou les réactifs. Il forme, avec le réactif, des espèces chimiques intermédiaires qui se transforment plus facilement en produit de la réaction que le réactif lui-même. Ainsi, le catalyseur assure à la réaction un nouveau cours énergétiquement plus favorable que son déroulement purement thermique.

Pour passer de l'état initial à l'état final, le catalyseur peut mettre en jeu plusieurs étapes, mais nécessitant une activation plus faible que la réaction purement thermique. En catalyse hétérogène, les réactifs sont activés par adsorption sur une surface solide. En catalyse homogène, il se forme un complexe entre le réactif (ou les réactifs) et le catalyseur. Ce complexe, en se dissociant, fournit le produit et régénère le catalyseur.

La catalyse homogène

On classe les différents types de catalyse homogène sur la base des espèces intermédiaires actives qu'elles mettent en jeu. C'est ainsi que l'on distingue : la ***catalyse acide-base,*** qui met en jeu le proton ou l'ion H_3O^+, l'ion OH^-, l'acide acétique, l'ammoniac, etc.; la ***catalyse par les complexes de coordination,*** qui met en jeu des sels métalliques ou leurs complexes de coordination avec des substances organiques ou minérales; la ***catalyse d'oxydo-réduction*** et, enfin, la ***catalyse homogène en milieu gazeux,*** mettant en œuvre des molécules gazeuses minérales, comme I_2, NO, etc.

● *La catalyse acide-base*

Un grand nombre de réactions chimiques, dont certaines sont d'un intérêt industriel important, sont catalysées par les acides et les bases. Le plus grand nombre d'entre elles sont catalysées par les ions H_3O^+ et OH^-.

Certaines réactions sont catalysées à la fois par H_3O^+ et par OH^- (c'est le cas de l'hydrolyse des esters), d'autres uniquement par H_3O^+ ou par OH^-. Mais on peut aussi catalyser des réactions par des acides ou des bases dans leur définition la plus large, c'est-à-dire par des substances capables de céder ou d'accepter un proton. Cette catalyse, qui s'étend à d'autres espèces que H_3O^+ et OH^-, est appelée ***catalyse acide-base généralisée.*** Les solvants protoniques, l'eau tout spécialement, peuvent également jouer le rôle d'acides et faire apparaître dans l'expression de la vitesse de réaction un terme de réaction « spontanée ». On rencontre ce cas dans l'hydratation des oléfines en alcools.

La catalyse acide-base ne se rencontre pas seulement dans les milieux aqueux. De nombreuses réactions des oléfines ont lieu en milieu hydrocarboné, grâce à la présence de protons. Ainsi, la polymérisation de l'isobutène en caoutchouc butyle se fait par l'intermédiaire de carbocations qui sont formés par l'addition d'un proton à l'isobutène :

$$CH_2=C\begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix} + H^+ \rightarrow CH_3{-}C\begin{matrix} / CH_3 \\ \oplus \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$$

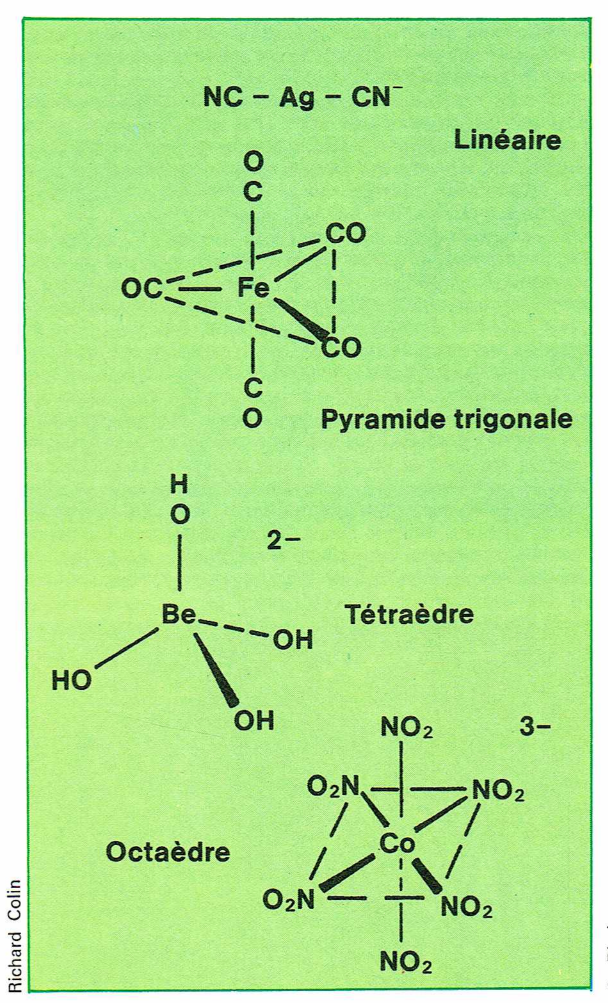
Ce proton est engendré par l'action de traces d'eau sur le chlorure d'aluminium, qui est le catalyseur de la réaction :

$$AlCl_3 + H_2O \rightarrow H^+ + (AlCl_3OH)^-.$$

D'autres réactions, qui seront étudiées plus tard, sont catalysées par les ions carbonium et qualifiées de réactions cationiques, il s'agit de l'alkylation (réaction de Friedel et Crafts), de l'isomérisation, etc. L'eau a une grande importance dans ces réactions catalysées par les acides. En effet, le proton H^+ est extrêmement petit par rapport aux autres ions ou molécules; dès qu'il s'approche d'une molécule, il ne met pas en jeu les forces de répulsion entre nuages électroniques mais exerce par contre une action polarisante extrêmement importante. C'est pourquoi on ne rencontre pas le proton à l'état libre; il se fixe sur une molécule support pour « diluer » sa charge. Dans l'eau, il se fixe sur une molécule avec libération de 103 kcal et formation de H_3O^+, cette espèce étant ensuite solvatée par trois molécules d'eau. Si le milieu comporte des molécules acceptrices, telles que les oléfines, le proton se fixe sur celles-ci; on conçoit la concurrence qui peut exister dans le milieu entre oléfine à transformer et traces d'eau acceptrices de proton.

● *La catalyse par complexes de coordination*

On assiste depuis une dizaine d'années au développement d'un nouveau type de catalyse, qui met en jeu des complexes de coordination entre un ion métallique et les molécules de réactifs. Le départ d'une recherche qui s'est développée dans le monde entier a été donné par la découverte, par K. Ziegler en 1954, de la polymérisation stéréospécifique des oléfines par les complexes de métaux de transition. Certains de ces complexes, en particulier les complexes obtenus par réaction d'un sel de titane sur un alkylaluminique et utilisés pour la polymérisation du propylène, agissent du reste en phase hétérogène. Après la polymérisation stéréospécifique du propylène et la polymérisation régulière de l'éthylène, ces catalyseurs ont permis de synthétiser le polybutadiène cis 1-4, le polyisoprène cis 1-4, qui est un succédané du caoutchouc naturel dont il reproduit exactement



Richard Colin


A. Rizzi

▲ *A gauche, représentation schématique de quelques types de complexes ; ceux-ci sont formés d'un métal central auquel sont fixés, par une liaison de coordination, des ions, des atomes ou des molécules. Certains de ces complexes sont utilisés comme catalyseurs. A droite, appareillage de laboratoire servant pour la manipulation de certains gaz, notamment en catalyse hétérogène ; en bleu, les vases « Dewar » destinés à contenir l'air et l'azote liquides. Au-dessus de ceux-ci, un four cylindrique chauffé électriquement.*

la structure moléculaire. Dans le domaine des synthèses industrielles de grands intermédiaires chimiques, la catalyse homogène par complexes a permis la synthèse de l'acétaldéhyde à partir d'éthylène, la synthèse des aldéhydes à partir des oléfines (synthèse OXO), la synthèse de l'acide acétique par action de l'oxyde de carbone sur le méthanol, etc.

Le succès de ce type de catalyse est dû à deux caractéristiques essentielles : d'une part, son activité extrêmement élevée par rapport à celle des catalyseurs habituels de la catalyse hétérogène qui utilisent aussi des métaux de transition, et, d'autre part, sa sélectivité souvent très grande et parfois absolue permettant de n'obtenir qu'un seul produit à l'exclusion de sous-produits souvent gênants. Cette sélectivité peut aller jusqu'à un contrôle stérique du catalyseur sur les réactifs tel qu'il peut imposer la configuration du produit. C'est ainsi que, grâce à ces catalyseurs, on a pu reproduire la microstructure cis 1-4 du polyisoprène avec une pureté presque totale et atteindre ainsi le degré d'organisation stérique du caoutchouc naturel. L'activité de ces catalyseurs complexes, exprimée en masse de produit transformé par gramme de complexe mis en œuvre, la sélectivité quasi absolue de leur action peuvent les faire comparer à des enzymes rudimentaires, enzymes qui, comme catalyseurs des réactions biologiques, ont des activités encore bien plus importantes, que le chimiste n'espérait pas atteindre il y a une dizaine d'années.

Un *complexe* est, on le verra plus loin, formé d'un métal (ou d'un ion) central auquel des atomes, ions ou molécules sont fixés par une liaison de coordination. En d'autres termes, l'ion métallique central peut être considéré comme un acide de Lewis (accepteur d'électrons) qui recevrait les électrons des bases de Lewis, que l'on nomme *coordinats,* ou *ligands.*

Selon l'hybridation des orbitales du métal de transition, les complexes peuvent être plan carrés, tétraédriques, octaédriques, etc. Les réactifs liés par une liaison de coordination avec ce métal ne seront donc pas disposés de façon quelconque dans l'espace. Il sera de même possible, en choisissant judicieusement certains coordinats n'intervenant pas dans la réaction, de bloquer certaines positions et d'obliger les réactifs à se présenter l'un à l'autre dans une position bien déterminée de l'espace. Ainsi, le complexe joue un effet de matrice sur la réaction, qu'il favorise par ailleurs grâce à l'état électronique du métal.

● *La catalyse d'oxydo-réduction*

Certains ions métalliques de cuivre, de nickel, de cobalt ou de fer sont susceptibles de catalyser, à l'état de traces infimes, des réactions comme la décomposition de l'eau oxygénée ou l'oxydation des ions sulfite en ions sulfate. Les concentrations molaires peuvent être aussi faibles que 10^{-13} pour les ions cuivre. On conçoit que de telles réactions sont extrêmement sensibles aux poisons, c'est-à-dire à des substances qui neutralisent l'action du catalyseur.

● *La catalyse en phase gazeuse*

Certains composés, tels NO ou I_2, peuvent agir comme de véritables catalyseurs en phase gazeuse. Ainsi, dans l'oxydation de SO_2 en SO_3, NO intervient catalytiquement en s'oxydant puis en se réduisant :

$$NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$$
$$NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO.$$

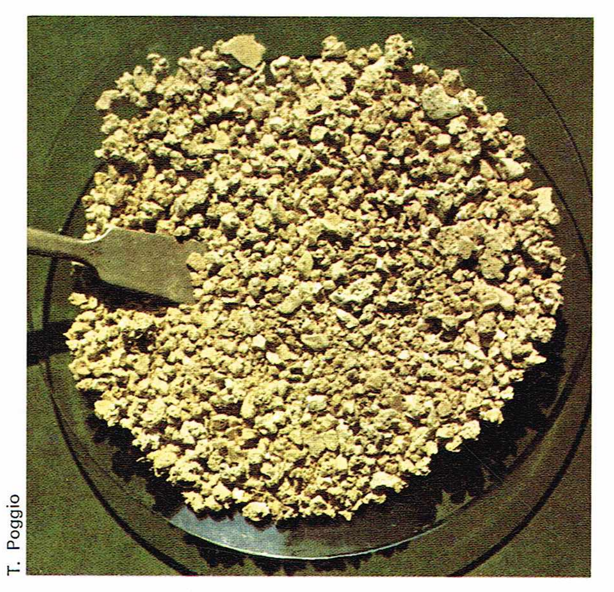
La catalyse hétérogène

Si les réactifs et le catalyseur constituent deux phases distinctes, comme dans le cas de gaz réagissant à la surface de solides ou de liquides en présence de solides, on parle de *catalyse hétérogène* ou de *catalyse de contact,* ou encore de *catalyse interfaciale.*

La catalyse hétérogène a une importance considérable en chimie industrielle et particulièrement en chimie organique. Les progrès de la chimie industrielle sont plus souvent dus à la mise au point d'un nouveau catalyseur qu'à la découverte d'une nouvelle réaction.

Les catalyseurs solides peuvent être groupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont

▶ *Un catalyseur (pour la catalyse hétérogène) utilisé pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation : il s'agit d'un mélange de nitrates déposés sur de l'alumine et calcinés de façon à fournir des oxydes.*



T. Poggio

susceptibles de catalyser des réactions diverses. C'est ainsi que l'on peut distinguer les acides, les métaux et les oxydes métalliques.

— *Les acides.* Ce sont des composés solides pouvant engendrer des ions carbonium dans le milieu réactionnel, comme nous venons de le voir en catalyse homogène. Parmi ceux-ci, on peut citer les silico-alumines amorphes ou cristallisées utilisées dans le cracking des hydrocarbures.

— *Les métaux.* Ce sont le fer, le nickel, le cobalt, le platine, le palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse. Parmi les plus importantes réactions industrielles catalysées par les métaux, il faut citer la synthèse de l'ammoniac (catalyseur au fer) et le reforming (catalyseur au platine). Dans le cas du reforming, on utilise, outre la capacité déshydrogénante du platine, l'activité acide d'une silico-alumine utilisée comme support du platine. Il s'agit alors d'un catalyseur bifonctionnel qui allie la fonction isomérisante du support acide à la fonction déshydrogénante du métal supporté. On peut aussi utiliser deux métaux différents : c'est le cas des nouveaux catalyseurs bimétalliques de reforming (platine-rhénium). Les métaux sont rarement utilisés

▶ *Un chercheur observant le déroulement d'une réaction catalytique dans un laboratoire d'électrochimie de la société Dupont de Nemours (États-Unis). De telles réactions ont conduit à la mise au point de nouveaux procédés pour la fabrication d'acétate de vinyle, produit entrant dans la composition des peintures.*

U.S.I.S.

pour catalyser des oxydations, en raison de leur aptitude à s'oxyder eux-mêmes aux températures auxquelles ont lieu les oxydations. Cependant, certains métaux nobles, comme l'argent ou le palladium, sont utilisés industriellement dans la synthèse de l'oxyde d'éthylène et de l'acétaldéhyde, par oxydation de l'éthylène.

— *Les oxydes métalliques*. On en distingue deux classes.

La première classe groupe les oxydes qui, par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin, et qui par conséquent ne sont pas stœchiométriques; ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle *oxydes semi-conducteurs*. Certains sulfures métalliques sont pour la même raison semi-conducteurs. Les oxydes et les sulfures métalliques sont utilisés pour catalyser les réactions nécessitant la mobilisation de l'oxygène et du soufre. On citera parmi les oxydes semi-conducteurs V_2O_5, MoO_3, WO_3, utilisés pour l'oxydation partielle des composés organiques, Cr_2O_3, utilisé pour la cyclisation des paraffines en aromatiques et, parmi les sulfures, WS_2, utilisé pour la désulfuration en présence d'hydrogène (hydrodésulfuration).

La deuxième classe d'oxydes est formée des oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique (qui est du reste très faible); on les nomme *oxydes isolants*. Les métaux formant ces oxydes ne sont pas, comme les précédents, des métaux de transition et n'agissent donc pas par l'intermédiaire de leurs orbitales *d*. Les plus importants des oxydes isolants sont SiO_2, Al_2O_3 et MgO. Ce sont d'excellents catalyseurs d'hydratation et de déshydratation. Ainsi, l'alumine Al_2O_3 est utilisée pour la déshydratation de l'éthanol ou éthylène, mais catalyse aussi la réaction inverse d'hydratation de l'éthylène.

Le déroulement d'une réaction en catalyse hétérogène est beaucoup plus complexe qu'il apparaît en catalyse homogène. Le cycle catalytique comporte ici plusieurs étapes successives pouvant avoir sur la vitesse de la réaction une importance variable. Il s'agit d'abord de l'étape de diffusion vers le catalyseur des réactifs, qui, dans une seconde étape, sont adsorbés sur la surface avant d'y réagir chimiquement. Les produits qui résultent de cette réaction à la surface doivent, dans une étape ultérieure, être désorbés pour diffuser enfin dans le milieu réactionnel. Les transferts de matière correspondant aux étapes de diffusion des réactifs et des produits sont importants dans la mise en œuvre de ces catalyseurs; il ne faut pas que ces étapes soient limitatives de la vitesse de l'ensemble du processus. Pour cela, un contact intime des réactifs et des produits doit être assuré par des dispositifs d'agitation appropriés. Au problème de diffusion des réactifs et des produits s'ajoute celui des transferts de chaleurs des réactions exo- ou endothermiques. En fait, la réaction chimique se produit au niveau de la surface catalytique; c'est elle qui importe dans ce type de catalyse et non la masse du catalyseur. On définit l'*activité intrinsèque* d'un catalyseur solide comme son activité rapportée au mètre carré de catalyseur. La surface spécifique est la surface en mètres carrés par gramme de catalyseur. Un catalyseur sera d'autant plus actif que sa surface sera plus grande. La surface spécifique de certains catalyseurs utilisés industriellement atteint plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Pour atteindre une telle surface, les catalyseurs doivent avoir une structure poreuse, mais la porosité ne doit pas être telle qu'elle limite l'accès des réactifs ou le départ (désorption) des produits.

En ce qui concerne le phénomène d'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, on distingue l'*adsorption physique,* réversible et mettant en jeu des forces d'attraction du type des forces de Van der Waals, de l'*adsorption chimique,* ou *chimisorption,* dans laquelle les réactifs contractent avec les atomes de la surface de véritables liaisons chimiques. La chimisorption des réactifs à la surface s'apparente à la complexation des réactifs sur les métaux de transition telle que nous venons de la décrire en catalyse homogène. Le mécanisme de l'acte catalytique en phase adsorbée est encore très mal connu. Les progrès actuels de la catalyse par les complexes ne pourront qu'aider à sa compréhension.

Les catalyseurs industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont la mise en œuvre présente souvent des problèmes complexes. Ils doivent évidemment être les plus efficaces possibles aux températures et aux pressions requises par la réaction à catalyser. Mais cette activité catalytique doit se maintenir le plus longtemps possible. Or, bon nombre de facteurs concourent à diminuer la durée de vie des catalyseurs. Au premier plan de ceux-ci, il y a leur « empoisonnement ». Certains composés, couramment appelés *poisons de catalyseurs,* forment avec ceux-ci des associations irréversibles qui altèrent progressivement leur surface. C'est ainsi que les catalyseurs métalliques sont empoisonnés par les composés soufrés, d'où la nécessité de désulfurer certaines charges industrielles avant leur traitement catalytique. Les catalyseurs acides sont empoisonnés par les constituants basiques présents à l'état d'impuretés dans les milieux réactionnels, etc. La perte d'activité d'un catalyseur peut aussi résulter du recouvrement d'une partie ou de la totalité de sa surface par des composés tels que les matériaux polymériques, les dépôts carbonés comme le coke, etc., qui entravent progressivement l'accès de la surface catalytique aux réactifs.

Une autre cause de perte d'activité des catalyseurs solides est le phénomène d'*attrition,* c'est-à-dire d'usure des grains de catalyseur les uns contre les autres. Cette usure est d'autant plus importante que les grains de catalyseur sont maintenus en mouvement continuel pour favoriser les transferts de chaleur et de matière (réacteurs agités, lits mobiles, lits fluides, etc.). Par attrition, la porosité des catalyseurs disparaît progressivement et leur surface diminue dans le même temps.

La mise au point des catalyseurs industriels peut paraître à certains égards empirique. En fait, elle met en œuvre de très nombreuses techniques permettant de mesurer leur surface, le nombre des sites catalytiquement actifs, leur densité, leur résistance à l'attrition, et des tests permettant de chiffrer leur activité vis-à-vis de certaines réactions types.

La forme physique sous laquelle se présentent les catalyseurs hétérogènes varie en fonction de leurs applications. Ainsi, les réactions mettant en jeu des gaz se font en remplissant de catalyseur des tours verticales et en faisant passer les gaz à vitesse élevée à travers ce lit fixe de catalyseur. Dans ce cas, le catalyseur est formé de macroparticules en forme de sphères, de granules ou de pastilles, ayant des diamètres de 3 à 25 mm. On peut aussi remplir le réacteur d'une poudre très fine de catalyseur. Lorsque les gaz passent à travers cette poudre, cette dernière est soulevée et agitée par l'action des gaz; la poudre ainsi mise en mouvement a l'aspect d'un liquide. Cette technique est celle du *lit fluidisé*. On peut, enfin, favoriser le contact entre un réactif (généralement liquide) et le catalyseur en agitant l'ensemble réacteur et contenu. Cette technique est surtout utilisée en laboratoire ou pour des fabrications de faible tonnage. Les catalyseurs solides peuvent aussi être présentés sous forme de pastilles, de petites sphères ou de petits cylindres obtenus par extrusion.

Il existe donc deux types principaux de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. La première simplifie au maximum les problèmes de transfert de matière et de chaleur et permet parfois d'utiliser des systèmes catalytiques bien définis assurant une excellente sélectivité de la transformation. La seconde présente sur la première l'avantage d'une plus grande facilité de séparation du mélange catalyseur-produit. En effet, dans le cas de la catalyse homogène par les métaux de transition, la mise en œuvre de très faibles quantités de complexe actif rend très souvent laborieuse sa récupération (ou son élimination lorsque l'on consent à le perdre).

La catalyse homogène supportée

Cette récupération difficile est la raison pour laquelle on assiste actuellement au développement d'un troisième type de catalyse qui allie les avantages de la catalyse homogène et ceux de la catalyse hétérogène et que l'on appelle *catalyse homogène supportée*. Les catalyseurs utilisés dans ce cas sont des complexes de nature chimique bien définie que l'on « fixe » sur des supports insolubles dans le milieu réactionnel. Ces supports peuvent être, par exemple, des polymères synthétiques. Bien que ce nouveau type de catalyse n'ait pas à ce jour reçu la consécration industrielle des précédents, il semble

▶ ***Page ci-contre, en haut : le caractère acide ou basique d'une solution peut être mis en évidence d'une manière rapide grâce à l'emploi de réactifs colorés. Ici, de gauche à droite, sous l'action d'une base (la potasse par exemple), l'hélianthine, rouge, devient jaune, la phtaléine du phénol, incolore, vire au rose, et le tournesol, rouge, devient bleu.***

devoir constituer l'avenir de l'activation des transformations chimiques.

Autres modes d'activation des réactions

Outre la chaleur *(activation thermique)* et les catalyseurs *(activation catalytique)*, on peut activer les réactions chimiques grâce à de l'énergie lumineuse (voir *La photochimie*), ou électrique *(électrolyse)*, ou encore par les radiations émises par les substances radio-actives *(radiochimie)*. Enfin, l'introduction dans le milieu réactionnel de substances capables de se décomposer aisément en produisant des radicaux libres conduit à un mode d'activation que l'on qualifie souvent à tort de catalyse et qui est, en fait, une *réaction à schéma initié*. Ainsi, les peroxydes organiques, tel le peroxyde de benzoyle, en se décomposant à la température à laquelle on effectue la polymérisation du styrène, fournissent des radicaux libres qui initient ensuite une réaction en chaîne. Les réactions d'oxydation illustrent aussi les mécanismes radicalaires. Ces réactions sont généralement sensibles aux impuretés susceptibles de capter les radicaux actifs.

Les grands types de réactions chimiques

Sans présumer du mécanisme intime des réactions chimiques, lequel, comme on l'a vu précédemment, n'est pas toujours aisé à mettre en évidence, on peut classer les réactions en fonction des réactifs et des produits qu'elles mettent en œuvre. On distingue :

— Les *combinaisons directes* d'éléments ou d'éléments avec des composés ou encore de composés entre eux. C'est le cas, par exemple, de l'action du chlore sur l'éthylène qui fournit un nouveau composé, le dichloroéthane :

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl.$$

— Les *décompositions*, c'est-à-dire les transformations de composés en composés plus simples. C'est le cas, par exemple, de la décomposition du carbonate de calcium en chaux et en gaz carbonique :

$$CO_3Ca \rightarrow CaO + CO_2$$

ou de l'eau en ses éléments (hydrogène et oxygène) :

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$$

— Les *substitutions*. Dans ce cas, un élément prend la place d'un autre dans un composé. C'est ainsi que dans l'action du chlore sur le méthane, un des atomes d'hydrogène du méthane est remplacé par un atome de chlore et l'hydrogène ainsi déplacé forme avec un autre atome de chlore de l'acide chlorhydrique :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl.$$

— Les *doubles décompositions*, dans lesquelles deux composés en réagissant l'un sur l'autre fournissent deux autres composés. Par exemple, le chlorure de baryum réagit en solution aqueuse sur l'acide sulfurique et donne le sulfate de baryum et l'acide chlorhydrique :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl.$$

— Les *polymérisations*. Il s'agit de la formation, à partir de molécules de masse moléculaire faible, de composés à masse moléculaire élevée provenant de la jonction d'un grand nombre de ces petites molécules, appelées monomères. La grosse molécule, ou macromolécule, est le polymère. On distingue deux types de polymérisations : les *polyadditions*, dans lesquelles des monomères insaturés (oléfines, diènes, etc.) s'additionnent les uns aux autres, et les *polycondensations*, où les monomères se lient les uns aux autres en éliminant une petite molécule (le plus souvent l'eau). La polymérisation de l'éthylène en polyéthylène appartient au groupe des polyadditions; la préparation du Nylon 6-6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine est une polycondensation.

— Les *oxydo-réductions*. Ce sont les réactions dans lesquelles des transferts d'électrons font passer un élément à un degré d'oxydation inférieur par gain d'électrons (réduction), alors que simultanément un autre élément s'oxyde en perdant des électrons. Par exemple :

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

où l'étain passe du degré d'oxydation 2 dans $SnCl_2$ à 4 dans $SnCl_4$, pendant que le mercure est réduit du degré d'oxydation 2 dans $HgCl_2$ à 1 dans Hg_2Cl_2.

Nous traiterons ultérieurement d'autres réactions de la chimie minérale ou organique à propos de la description des principaux composés de ces grandes divisions de la chimie.

Les acides et les bases

Avant d'aborder la chimie minérale et la chimie organique, il est important de préciser les notions d'acidité et de basicité qui interviendront souvent dans ces deux grands chapitres de la chimie.

Ces concepts sont connus de tout le monde grâce à certaines propriétés des acides et des bases. Ainsi, la saveur acide du vinaigre est due à la présence d'un acide, l'acide acétique. L'effervescence qui se produit lorsque l'on verse un acide sur une roche calcaire, c'est-à-dire sur un carbonate, est spécifique des acides. Les acides et les bases changent la couleur de certains colorants végétaux comme la teinture de tournesol.

Autrefois, on appelait acide toute substance ayant un hydrogène remplaçable par un métal :

$$HCl + Na \rightarrow NaCl + 1/2H_2$$

Puis on a défini un acide comme un composé pouvant perdre un proton H^+ :

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-,$$

une base étant alors définie comme une substance pouvant accepter un proton :

$$NaOH + H^+ \rightarrow Na^+ + H_2O.$$

C'est en 1923 que Bronsted proposa une définition générale des acides et des bases telle qu'elle vient d'être décrite ci-dessus et que l'on peut écrire :

$$\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + H^+ \quad \text{ou} \quad \text{base} + H^+ \rightleftharpoons \text{acide}.$$

On peut tirer de ces équilibres les constantes Ka et Kb pour l'acide ou la base telles que :

$$Ka = \frac{aH^+ .\, a\ \text{base}}{a\ \text{acide}}; \qquad Kb = \frac{a\ \text{acide}}{aH^+ .\, a\ \text{base}}$$

Ces constantes sont exprimées en fonction de l'activité des espèces en présence, c'est-à-dire en fonction de leur concentration affectée d'un certain coefficient, dit *coefficient d'activité*, qui permet d'adapter à des équilibres réels la forme mathématique de la loi idéale. A tout acide est donc associée une espèce chimique contenant un proton de moins; c'est la base conjuguée de l'acide. Réciproquement, l'addition d'un proton à une molécule ou à un ion forme un acide qui est l'acide conjugué de la base. Ainsi, la base conjuguée de l'acide chlorhydrique HCl est l'ion chlore Cl^- et l'acide conjugué de l'aniline ($C_6H_5{-}NH_2$) est $C_6H_5NH_3^+$.

L'acide chlorhydrique exempt d'eau n'a pas de caractère acide, il ne l'acquiert que lorsque, dissous dans l'eau, il peut transférer son proton sur une molécule d'eau en donnant un *ion hydronium* (oxonium) H_3O^+ :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Bien qu'en réalité le proton ne soit pas libre en solution mais fixé dans l'ion oxonium, on parlera souvent pour simplifier de concentration en H^+.

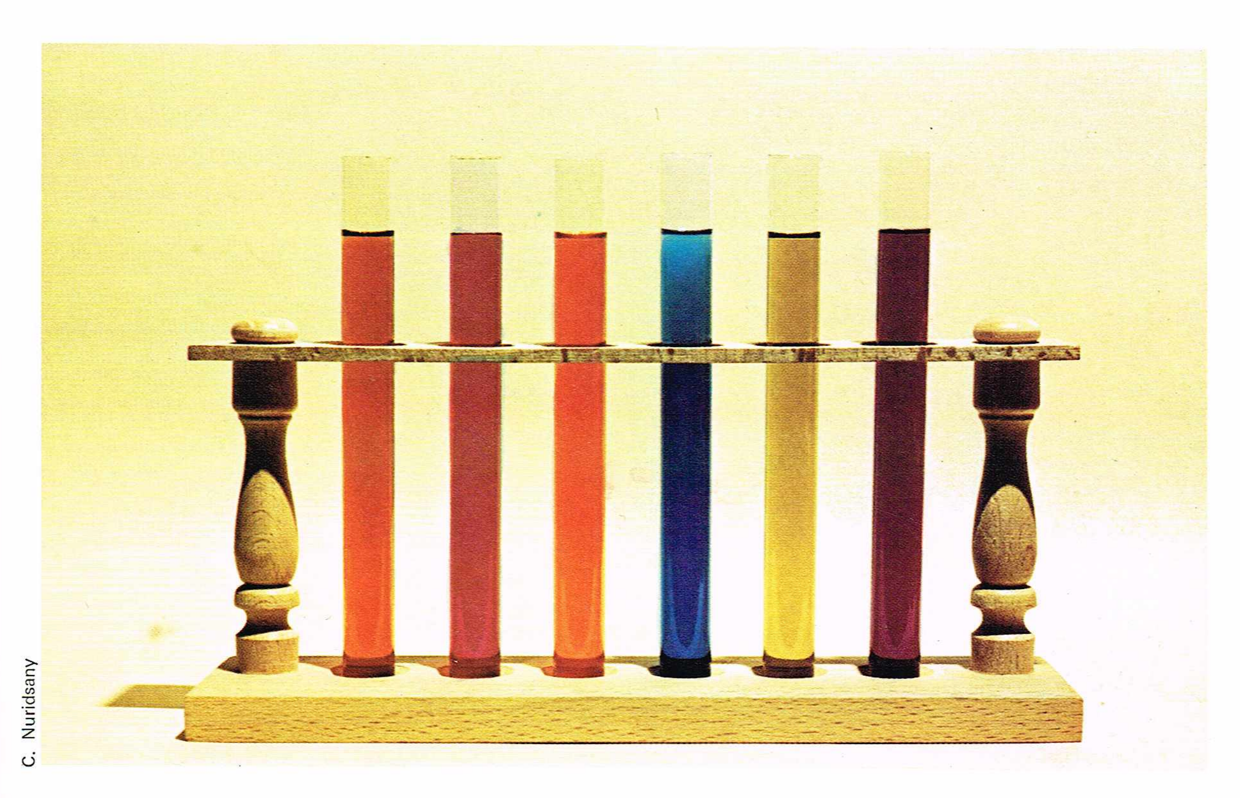
Les bases minérales telles que la soude NaOH, la potasse KOH, la chaux $Ca(OH)_2$ peuvent accepter un proton, ce qui s'écrit :

$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H_2O$$

En 1923, G. N. Lewis a étendu la notion d'acide et de base de la façon suivante :

— Une *base* est un composé ayant dans sa molécule un atome porteur d'un doublet électronique libre. Ainsi, l'ammoniac est une base grâce au doublet de l'azote :

$$H{-}\underset{H}{\overset{H}{|}}\!\!\!\!N{:} + H_3O^+ \rightarrow \left[H{-}\underset{H}{\overset{H}{|}}\!\!\!\!N{:}H \right]^+ + H_2O.$$



C. Nuridsany

▼ *Ci-dessous, courbes de la variation du pH au cours de la saturation d'une solution basique (ammoniaque à la concentration N/100) par une solution acide (acide chlorhydrique en solution normale). En bas, variation du pH, lors de la saturation d'une solution acide (acide chlorhydrique N/100), par une solution basique (soude en solution normale).*

— Un *acide* est une substance pouvant recevoir une ou plusieurs paires d'électrons pour former des liens de coordination. Ainsi, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ est un acide de Lewis. Celui-ci donne avec les ions chlore un complexe $[AlCl_4]^-$ associé avec le cation lié à l'ion chlore.

Les acides de Lewis $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$ sont très importants en catalyse. Ils peuvent engendrer des protons ou des carbocations. Ainsi, dans l'alkylation par les dérivés halogénés en présence de $AlCl_3$, on a :

$$AlCl_3 + RCl \rightarrow AlCl_4^- + R^+$$

Le pH

La dissociation ionique de l'eau en ions OH^- et H^+ fixés sous forme d'ions oxonium peut s'écrire de façon simplifiée :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Le produit ionique, ou constante de dissociation de l'eau, est égal au produit des concentrations :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_e$$

Cette constante de dissociation varie avec la température : elle est de $1{,}14 \cdot 10^{-15}$ à 0 °C, de $1{,}03 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C, et de $2{,}92 \cdot 10^{-14}$ à 40 °C. Elle peut donc être considérée comme égale à $1 \cdot 10^{-14}$ à la température ordinaire.

Étudions la concentration des ions H^+ dans l'eau pure et dans différentes solutions.

— *Eau pure.* Comme H_2O se dissocie en autant d'ions H^+ que d'ions OH^-, on obtient :

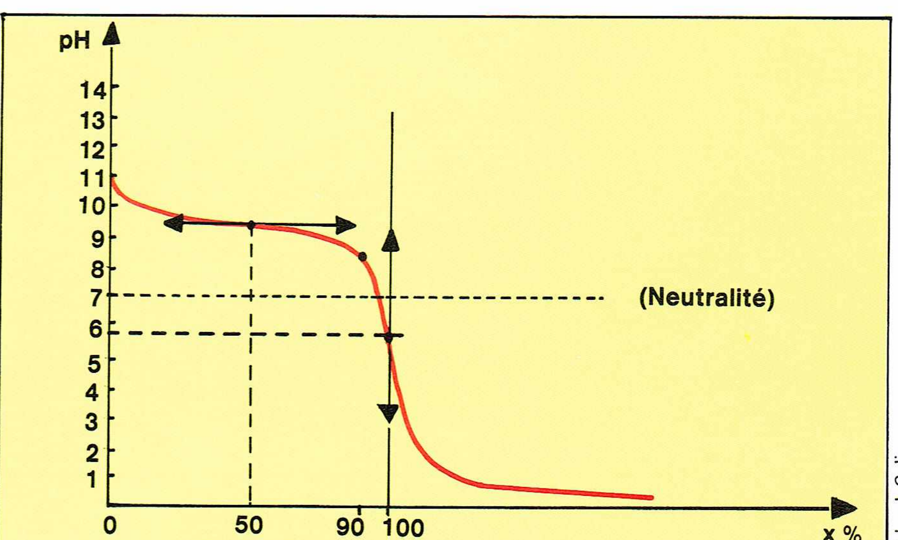
$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mole/litre.}$$

Remarquons que, comme la masse moléculaire de l'eau est 18, 1 litre d'eau, soit 1 000 g d'eau, contient $\frac{1\,000}{18} = 55$ moles d'eau. Puisque $[H^+] = 10^{-7}$ mole/litre, par mole d'eau pure, il y a :

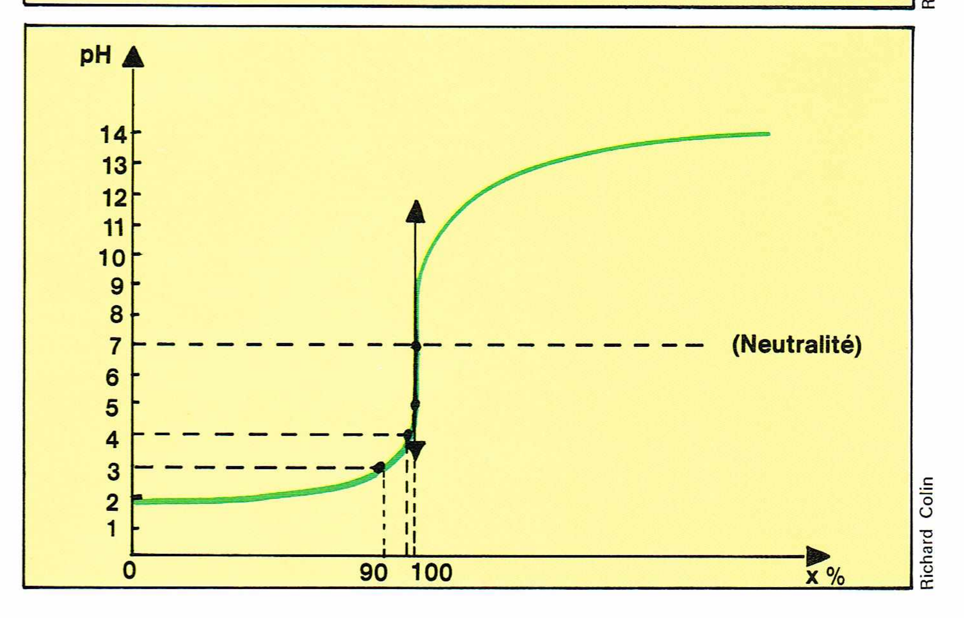
$$\frac{10^{-7}}{55} \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{ mole d'ions } H^+.$$

Cela signifie que sur 1 milliard de molécules d'eau, 2 molécules seulement sont dissociées à la température ordinaire.

— *Solutions.* Si à de l'eau pure on ajoute un acide, on augmente la concentration en ions H^+ ; donc, $[H^+] > 10^{-7}$, et comme $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$, la concentration en OH^- diminue et $[OH^-] < 10^{-7}$. Lorsque la solution contient plus d'ions H^+ que OH^-, elle est dite acide, et c'est le contraire dans le cas des solutions basiques.

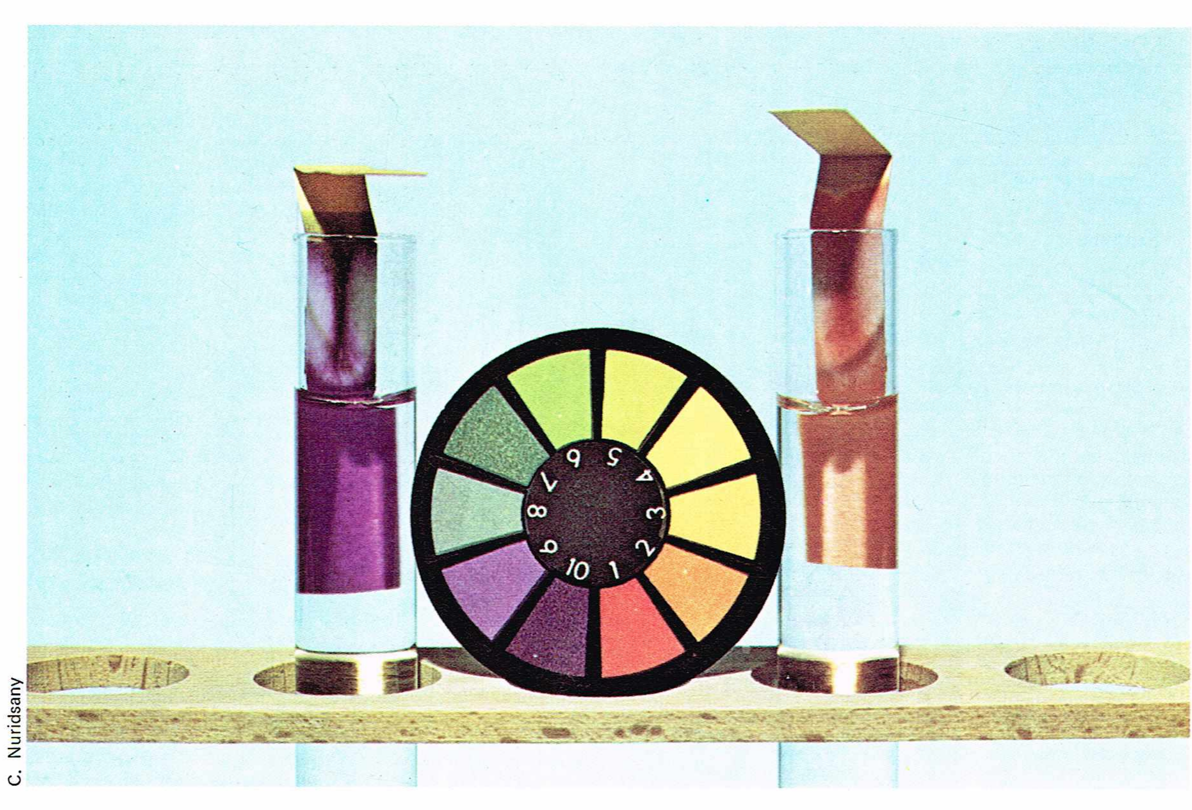


Richard Colin



Richard Colin

▶ ***Détermination du pH à l'aide de papier pH ; la rosace des couleurs de référence, au centre, permet de trouver le pH de la solution, en fonction de la couleur de virage du papier imprégné de solution. A droite, une solution d'acide chlorhydrique de pH sensiblement égal à 2 ; à gauche, une solution de soude, de pH voisin de 9.***



C. Nuridsany

Le pH permet d'exprimer cette acidité, ou cette basicité, sous forme de chiffres simples. Le pH est l'opposé du logarithme (ou le cologarithme) de la concentration en ions hydrogène.

$$pH = \text{colog } [H^+].$$

Ainsi, le pH de l'eau pure est 7 $[H^+] = 10^{-7}$; les pH < 7 correspondent à des solutions acides, les pH > 7 à des solutions basiques.

Pour les solutions d'acides et de bases dans l'eau, on définit la *molarité* et la *normalité*. Une *solution molaire* est une solution renfermant 1 mole d'acide ou de base par litre. Une *solution normale* contient une mole d'ions H_3O^+ ou OH^- par litre, en supposant que l'ionisation de l'acide ou de la base est totale. Ainsi, pour une solution d'acide chlorhydrique, la solution molaire renferme 36,5 g par litre d'acide (une mole) et la solution normale la même masse d'acide. Pour l'acide sulfurique (H_2SO_4), la solution molaire renferme 98 g d'acide et la solution normale $\frac{98}{2} = 49$ g d'acide. On parle aussi de solution décinormale (4,9 g/l) et centinormale (0,49 g/l).

Connaissant la normalité d'un acide totalement dissocié dans l'eau (acide fort), on peut en calculer le pH. Ainsi, une solution normale de HCl, qui renferme par conséquent une mole de H_3O^+ (ou H^+) par litre, a un pH = 0 ; une solution décinormale (N/10) d'acide chlorhydrique, donc de concentration 10^{-1} en H^+, a un pH = 1 ; une solution centinormale (10^{-2} H^+) a un pH de 2, etc. Cela n'est valable que pour les acides totalement dissociés. Dans le cas des acides faibles, comme l'acide acétique, dont la dissociation est incomplète, la concentration en ions H^+ dans la solution est inférieure à la concentration initiale de l'acide. C'est ainsi que le pH d'une solution décinormale d'acide acétique, qui devrait être égal à 1, est en fait égal à 2,88.

On peut mesurer le pH d'une solution acide ou basique grâce à des indicateurs colorés. Ce sont des matières colorantes naturelles ou synthétiques dont la couleur change sous l'action des acides ou des bases. Certains indicateurs colorés universels, obtenus en mélangeant des indicateurs colorés dont l'ensemble permet de couvrir l'échelle de pH de 2 à 10, sont déposés sur des bandes de papier absorbant et permettent, par simple appréciation de la couleur qu'ils prennent dans une solution, de déterminer un pH. Une méthode précise consiste à utiliser des pH-mètres, appareils permettant de mesurer directement le pH d'une solution.

Ainsi, la chimie générale et la chimie physique permettent de décrire la structure intime de la matière, de connaître les lois qui régissent ses transformations diverses et de prévoir le résultat de ces transformations. Le chimiste doit, en outre, connaître les propriétés des principaux corps simples et composés qui constituent la matière. Outre la structure de celle-ci, il faut connaître sa composition.

Le but des chapitres qui suivent sera de décrire cette matière. Nous adopterons la classification chimie minérale, chimie organique, et nous commencerons par la chimie minérale.

BIBLIOGRAPHIE

ATHERTON M. A. et LAWRENCE J. K., *An Experimental Introduction to Reaction Kinetics,* Longman, Londres, 1970. - BASOLO F. et JOHNSON R., *Coordination Chemistry,* W. A. Benjamin, New York-Amsterdam, 1964. - BOND G. C., *Catalysis by Metals,* Academic Press, 1962. - BOND G. C., *Principles of Catalysis,* The Chemical Society Monographs for Teachers, n° 7, 1972. - COTTON F. et WILKINSON G., *Advanced Inorganic Chemistry,* Intern. Publishers, New York-Londres, 1966. - EMMET P. H. Ed., vol. 1-7, *Catalysis,* vol. 1, chap. 3-5, Reinhold Publishing Corp., New York, 1954-1960. - GERMAIN J.-E., *la Catalyse hétérogène,* Dunod, Paris, 1959. - GRAY H. B., *les Électrons et la Liaison chimique,* Devaquet, Gandebœuf, Loève, Ostrowetzky, Édiscience, Paris, 1969. - HINSHELWOOD C. N., *Kinetics of Chemical Change,* Oxford Univ. Press, Oxford, 1940. - HOUGEN O. A., WATSON K. M. et RAGATZ R. A., *Kinetics and Catalysis, Part III : Of Chemical Principles,* 2e éd., John Wiley and Sons, New York, 1947. - JUNGERS J. C. et coll., *Analyse cinétique de la transformation chimique,* Éd. Technip., Paris. - KING E. L., *Introduction à la cinétique chimique,* édition française, Prof. Lepoutre. - KING E. S., *How Chemical Reactions Occur,* Benjamin, New York, 1963. - PASCAL P., *Chimie générale,* Masson, Paris, 1951. - PAULING L., *The Nature of the Chemical Bond,* Cornell U. P., New York, Londres, 1945. - RYSCHKEWITSCH G. E., *Chemical Bonding and the Geometry of Molecules,* Reinhold Publ. Corp., New York-Londres, 1963. - SIENKO M. J., *Stœchiometry and Structure,* Benjamin, New York-Amsterdam, 1964. - THOMAS J. M. et THOMAS W. J., *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis,* Academic Press, 1967.

NOMS, SYMBOLES ET NUMÉROS ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES											
Nom	Symbole	Numéro atomique	Nom	Symbole	Numéro atomique	Nom	Symbole	Numéro atomique	Nom	Symbole	Numéro atomique
Actinium	Ac	89	Dysprosium	Dy	66	Mendélévium	Md	101	Rubidium	Rb	37
Aluminium	Al	13	Einsteinium	Es	99	Mercure	Hg	80	Ruthénium	Ru	44
Américium	Am	95	Erbium	Er	68	Molybdène	Mo	42	Samarium	Sm	62
Antimoine	Sb	51	Etain	Sn	50	Néodyme	Nd	60	Scandium	Sc	21
Argent	Ag	47	Europium	Eu	63	Néon	Ne	10	Sélénium	Se	34
Argon	Ar	18	Fer	Fe	26	Neptunium	Np	93	Silicium	Si	14
Arsenic	As	33	Fermium	Fm	100	Nickel	Ni	28	Sodium	Na	11
Astate	At	85	Fluor	F	9	Niobium	Nb	41	Soufre	S	16
Azote	N	7	Francium	Fr	87	Nobélium	No	102	Strontium	Sr	38
Baryum	Ba	56	Gadolinium	Gd	64	Or	Au	79	Tantale	Ta	73
Berkélium	Bk	97	Gallium	Ga	31	Osmium	Os	76	Technétium	Tc	43
Béryllium	Be	4	Germanium	Ge	32	Oxygène	O	8	Tellure	Te	52
Bismuth	Bi	83	Hafnium	Hf	72	Palladium	Pd	46	Terbium	Tb	65
Bore	B	5	Hélium	He	2	Phosphore	P	15	Thallium	Tl	81
Brome	Br	35	Holmium	Ho	67	Platine	Pt	78	Thorium	Th	90
Cadmium	Cd	48	Hydrogène	H	1	Plomb	Pb	82	Thulium	Tm	69
Calcium	Ca	20	Indium	In	49	Plutonium	Pu	94	Titane	Ti	22
Californium	Cf	98	Iode	I	53	Polonium	Po	84	Tungstène	W	74
Carbone	C	6	Iridium	Ir	77	Potassium	K	19	Uranium	U	92
Cérium	Ce	58	Krypton	Kr	36	Praséodyme	Pr	59	Vanadium	V	23
Césium	Cs	55	Lanthane	La	57	Prométhium	Pm	61	Xénon	Xe	54
Chlore	Cl	17	Lawrencium	Lr	103	Protactinium	Pa	91	Ytterbium	Yb	70
Chrome	Cr	24	Lithium	Li	3	Radium	Ra	88	Yttrium	Y	39
Cobalt	Co	27	Lutétium	Lu	71	Radon	Rn	86	Zinc	Zn	30
Cuivre	Cu	29	Magnésium	Mg	12	Rhénium	Re	75	Zirconium	Zr	40
Curium	Cm	96	Manganèse	Mn	25	Rhodium	Rh	45			

▲ ***Tableau des noms, symboles et numéros atomiques des éléments chimiques.***

LA CHIMIE MINÉRALE

La chimie minérale, ou chimie inorganique, traite de tous les éléments chimiques et de leurs composés, exception faite des nombreux composés du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote qui constituent le domaine de la chimie organique. Pour décrire les éléments et leurs composés minéraux, nous adopterons le classement par groupes correspondant à la classification périodique; nous passerons en revue les éléments en donnant, à chaque fois, leurs propriétés physiques et chimiques, les propriétés de leurs principaux dérivés et les applications pratiques des uns et des autres.

Comme l'indique le tableau, l'hydrogène devrait être traité dans le groupe I des alcalins, mais il s'apparente aussi aux éléments du groupe VII, qui se distinguent par leur aptitude à donner des ions M^-. C'est la raison pour laquelle il sera traité seul avant les autres éléments du groupe I.

Hydrogène

C'est un gaz incolore, inodore, pratiquement insoluble dans l'eau et qui fut isolé par Cavendish en 1766. Son importance en chimie minérale et organique est très grande. Il forme des combinaisons chimiques avec tous les éléments autres que les gaz rares. L'eau est à coup sûr le composé le plus important de l'hydrogène, mais d'autres composés comme les hydrocarbures, les composés organiques divers, l'ammoniac, l'acide sulfurique sont d'une très grande importance.

Actuellement, la quasi-totalité de l'hydrogène produit est fabriquée soit par oxydation ménagée du fuel lourd, soit par reforming à la vapeur d'eau de fractions légères de pétrole ou du gaz naturel. On peut aussi utiliser l'hydrogène produit dans le steam-cracking et surtout dans le reforming des hydrocarbures.

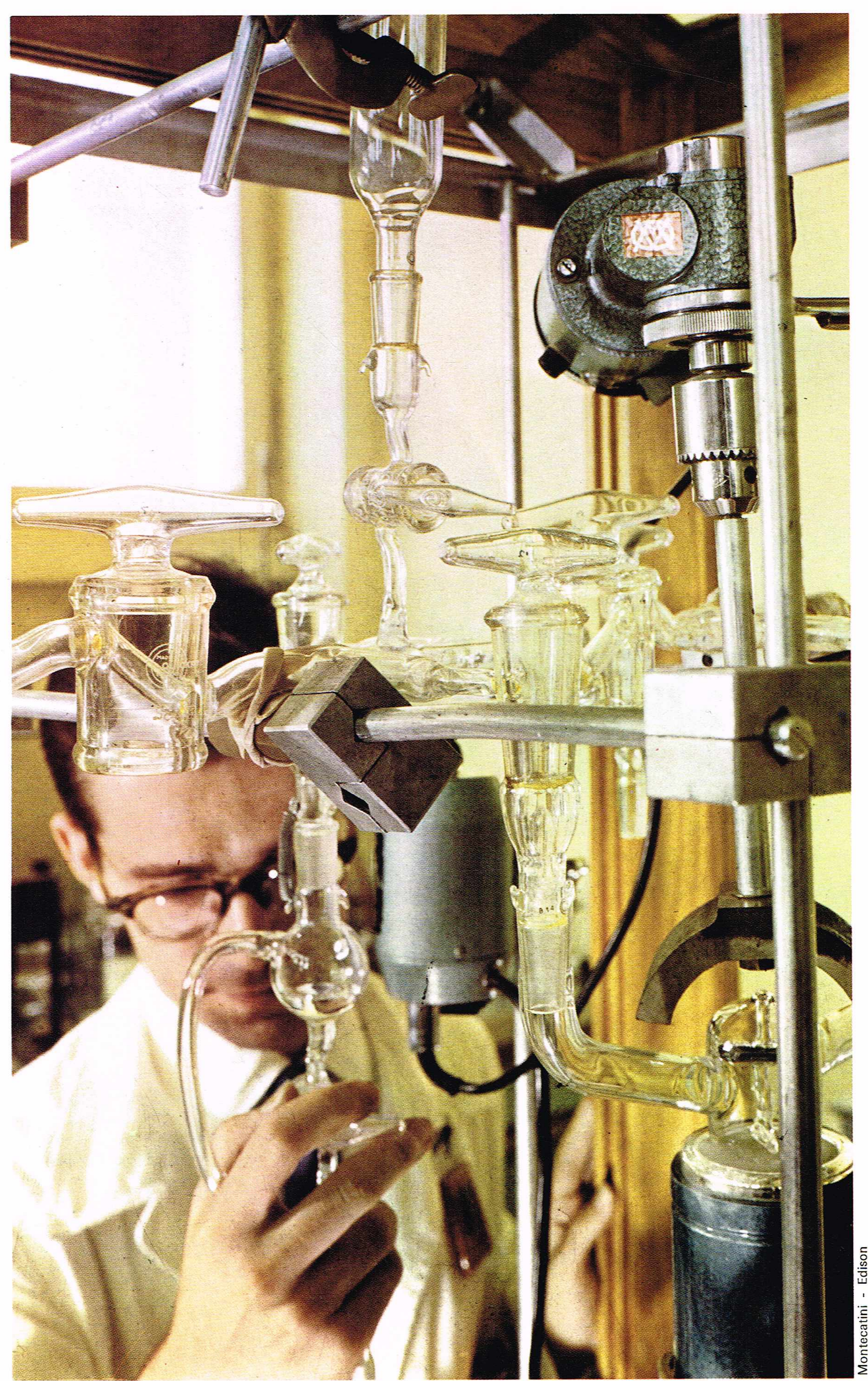
On envisage dans l'avenir deux modes de production de l'hydrogène, liés au développement de l'énergie nucléaire. Il s'agit d'une part de l'électrolyse de l'eau à haute température, et d'autre part de la décomposition de l'eau par des processus cycliques d'oxydo-réduction. L'hydrogène pourrait alors dans l'avenir être un combustible issu d'une source de matière inépuisable : l'eau.

On préparait autrefois au laboratoire l'hydrogène par action de l'acide sulfurique sur le zinc :

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

L'hydrogène étant accessible commercialement en bouteilles sous pression, ce mode de préparation ne présente plus d'intérêt.

L'hydrogène possède trois isotopes : l'**hydrogène,** de masse 1 (de beaucoup le plus répandu), le **deutérium,** ou hydrogène de masse 2, et le **tritium,** de masse atomique 3. L'hydrogène de masse 1 est le plus léger de tous les éléments; il est formé d'un seul proton et d'un seul électron, sa molécule est biatomique (H_2). Il existe, malgré cette extrême simplicité de la molécule, deux isomères qui diffèrent l'un de l'autre par le spin; il s'agit de l'*hydrogène ortho* (spin parallèle) et de l'*hydrogène para* (spin antiparallèle). A la température ambiante, l'hydrogène renferme 75 % de forme ortho. Les isomères ortho



▶ *Appareillage utilisé pour la synthèse de molécules marquées au tritium (isotope de l'hydrogène, de masse atomique égale à 3) [Institut Donegani, Novare, Italie].*

Montecatini - Edison

et para qui ont pu être séparés par chromatographie en phase gazeuse ont des propriétés physiques légèrement différentes.

L'hydrogène est difficilement liquéfiable; il bout à 20,2 °K et, à cette température, est constitué par 99,8 % d'isomère para. Il se solidifie à 13,7 °K. Il est très peu soluble dans l'eau.

Réactions chimiques

L'hydrogène est stable et relativement peu réactif à la température ordinaire. Il réagit avec l'*oxygène* pour former de l'*eau* :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

La réaction a lieu spontanément au-dessus de 500 °C. Au-dessous, elle doit être activée par une étincelle électrique, une flamme ou un catalyseur (platine par exemple). C'est le mélange tonnant. La combustion de l'hydrogène dans l'oxygène est très exothermique (57,8 kcal/mole à 25 °C et 1 atmosphère), et la flamme produite peut atteindre des températures très élevées (3 000 °C).

L'hydrogène réagit aussi avec les *halogènes*. La réaction est particulièrement violente avec le *fluor* et conduit à une explosion, même dans l'obscurité et à — 250 °C. Avec du *chlore*, il faut opérer à la lumière ou chauffer le mélange gazeux; cette réaction est utilisée pour la synthèse de l'*acide chlorhydrique* :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

Le *brome* et l'*iode* réagissent moins facilement que les deux précédents halogènes.

La synthèse de l'*ammoniac* résulte de la combinaison de l'*azote* avec l'hydrogène :

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3.$$

Cette réaction, extrêmement importante sur le plan industriel, est la base de la fabrication des engrais et de nombreux composés azotés. Elle sera traitée dans le chapitre concernant l'azote. C'est une réaction exothermique qui se produit avec diminution d'entropie et qui nécessite un catalyseur à base de fer.

L'hydrogène réagit avec le *soufre* pour former l'*hydrogène sulfuré* :

$$S + H_2 \rightarrow H_2S.$$

Il réagit de la même façon avec le *sélénium* et le *tellure*.

On utilise l'hydrogène pour réduire à haute température certains *oxydes métalliques*. On peut ainsi fabriquer du fer à partir de son oxyde :

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O.$$

Les réactions que peuvent fournir l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont nombreuses, et certaines d'entre elles sont industriellement très importantes. C'est le cas, par exemple, de la *synthèse du méthanol* :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH;$$

de la *méthanation*, réaction qui intervient dans les synthèses industrielles mettant en jeu CO et H_2 :

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O;$$

de la *synthèse de Fischer-Tropsch*, qui aboutit à des mélanges d'hydrocarbures utilisables comme combustibles liquides et à des composés oxygénés :

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow (CH_2)n + nH_2O.$$

L'hydrogène réagit sur les *hydrocarbures insaturés* en présence de catalyseurs, pour les transformer en *hydrocarbures saturés* :

$$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$$
$$3H_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_{12}, \quad \text{etc.}$$

Ces réactions sont exothermiques. Certaines ont une grande importance industrielle, telle l'hydrogénation du benzène en cyclohexane.

Enfin, l'hydrogène réagit avec les *métaux* pour former des *hydrures*. Ainsi, avec les métaux alcalins, ces hydrures sont obtenus par action de l'hydrogène sur le métal à des températures élevées (jusqu'à 700 °C). Dans les hydrures, l'hydrogène est considéré comme un ion H^- (ion hydrure).

Groupe IA

Ce groupe comprend le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr). Comme cela se produit pour le premier élément de chaque groupe, le lithium a des propriétés différentes de celles de ses homologues, mais présente certaines similitudes avec le magnésium. Les anomalies du lithium résultent essentiellement de la faible taille de l'atome ou de l'ion, et de la charge de l'ion Li^+, qui est la plus grande de tous les ions alcalins et lui confère une tendance élevée à la solvatation et à la formation de liaisons covalentes.

Les éléments du groupe IA sont des métaux légers de couleur blanc argenté, qui s'oxydent facilement à l'air humide et réagissent violemment avec l'eau en formant une base hydroxylée ou *alcali*. On les appelle pour cette raison *métaux alcalins*.

Ces métaux ne se trouvent pas dans la nature à l'état libre mais sous forme de composés, le plus souvent ioniques. Une de leurs caractéristiques est la couleur qu'ils confèrent à la flamme d'un bec Bunsen lorsqu'on y introduit un de leurs composés. Cette émission dans le visible de radiations spécifiques de chaque métal alcalin peut servir à leur analyse qualitative. Ces couleurs sont : rouge pour le lithium, jaune pour le sodium, violet pour le potassium et le rubidium et rouge bleuâtre pour le césium. Les métaux alcalins les plus abondants dans la nature sont le sodium et le potassium sous forme de composés.

Eléments du groupe IA

Propriétés	Lithium	Sodium	Potassium	Rubidium	Césium	Francium
Numéro atomique	3	11	19	37	55	87
Masse atomique	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905	(223)
Rayon atomique (en Å)	1,125	1,572	2,025	2,16	2,35	-
Configuration électronique	$1s^22s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Densité à 20 °C	0,535	0,971	0,862	1,532	1,90	-
Point de fusion (en °C)	179	97,9	63,5	39,0	28,45	(27)
Point d'ébullition (en °C)	1336	882,9	757,5	700	670	-

◀ ***Tableau des propriétés des éléments du groupe IA.***



Castano - Ciboldi

▲ Sodium *métallique présentant des traces d'oxyde; la réactivité du sodium est telle qu'on ne le trouve pas à l'état natif dans la nature mais à l'état de composé.*

Lithium

Les minerais les plus importants pour l'extraction du lithium sont le *lépidolite :* $Li_2 (F, OH)_2 Al_2 (Si_2O_3)_3$, et le *spodumène :* $LiAl (SiO_3)_2$.

Le métal est obtenu par électrolyse du chlorure de lithium fondu ou dissous dans la pyridine. L'électrolyse des solutions aqueuses de LiCl ne conduit pas au lithium, mais à son hydroxyde LiOH.

Le lithium est un métal mou, blanc argenté, dont les surfaces fraîchement coupées se ternissent à l'air par formation d'oxyde et de nitrure de lithium. La réaction du lithium avec l'eau est beaucoup moins vigoureuse que celle du sodium et ne conduit pas à l'inflammation de l'hydrogène produit. Le lithium est un métal léger, de densité 0,53, qui fond à 179 °C et bout à 1 336 °C.

Les principaux composés du lithium sont l'**hydroxyde de lithium,** LiOH, qui est une base forte, le **carbonate de lithium,** CO_3Li_2, qui se décompose par chauffage :

$$CO_3Li_2 \rightarrow CO_2 + Li_2O,$$

et le **chlorure de lithium,** LiCl, très soluble dans l'eau. Le lithium réagit avec l'azote en donnant Li_3N. On connaît aussi Li_2NH et $LiNH_2$ qui s'hydrolysent sous l'action de l'eau en donnant de l'ammoniac.

Enfin, l'**hydrure de lithium et d'aluminium,** $LiAlH_4$, obtenu par action de l'hydrure de lithium sur le chlorure d'aluminium, est un réducteur énergique utilisé en synthèse organique :

$$AlCl_3 + 4LiH \rightarrow LiAlH_4 + 3LiCl.$$

On utilise aussi comme réducteur en chimie organique des solutions de lithium dans les amines, et en particulier dans l'éthylène-diamine : $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$. Le lithium, grâce à sa chaleur massique extrêmement élevée (0,784 cal/g · °C à 0 °C), devrait être un excellent fluide de refroidissement pour les échangeurs de chaleur; malheureusement il est trop corrosif, et on lui préfère le sodium. On peut utiliser le lithium ou ses composés

▶ *Une mine de sel gemme (chlorure de sodium) à Racalmuto (Agrigente, Italie).*

S.E.F.

organiques *(butyl-lithium)* pour polymériser les diènes conjugués comme le butadiène et l'isoprène (caoutchoucs synthétiques).

Sodium

La réactivité du sodium fait qu'on ne le trouve pas à l'état natif dans la nature, mais à l'état de composé, et plus particulièrement de *chlorure de sodium,* dans l'eau de mer *(sel marin)* et des lacs salés, dans les mines de sel *(sel gemme),* dans les *carbonates* (CO_3Na_2 et CO_3NaH), dans le *borax* ($B_4O_7Na_2.10H_2O$) et dans les *silicates.*

Le métal pur est obtenu par électrolyse du chlorure de sodium fondu à 800 °C.

Le sodium est un métal mou, blanc argenté, se coupant aisément au couteau. Il fond à 97,9 °C et bout à 882,9 °C. Le sodium est très utilisé en synthèse organique comme réducteur, en particulier sous forme d'amalgame. Il est possible, en le portant au-dessus de son point de fusion dans un hydrocarbure inerte tel que la décaline, d'en préparer des émulsions extrêmement réactives. Les grains de sodium de ces émulsions ont des diamètres de l'ordre du micron, et cela facilite certaines réactions de sodation de composés organiques.

Le sodium s'oxyde rapidement à l'air humide. Il réagit violemment avec l'eau en formant de la soude et de l'hydrogène qui s'enflamme spontanément à la surface de l'eau :

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2H_2.$$

Comme les autres métaux alcalins, le sodium est soluble dans l'ammoniac liquide et dans certaines amines, en donnant des solutions bleues. Ces solutions conduisent le courant électrique, et le « transport » du courant doit s'y faire grâce à des électrons solvatés, c'est-à-dire des électrons libérés du métal et occupant des cavités du liquide. On utilise ces solutions en synthèse organique.

L'amidure de sodium, $NaNH_2$, peut être préparé à partir de solutions de sodium dans l'ammoniac liquide, en présence de traces catalytiques de chlorure ferrique :

$$Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + 1/2H_2$$

Le sodium est utilisé comme fluide de transfert de calories dans les installations thermonucléaires.

Parmi les nombreux composés du sodium, on peut citer le **peroxyde de sodium,** Na_2O_2, obtenu par oxydation directe du sodium par l'oxygène. A plus haute température, le peroxyde de sodium se transforme en **superoxyde de sodium,** NaO_2. Le peroxyde de sodium est un oxydant énergique ; traité par de l'eau, il fournit de l'eau oxygénée et de la soude :

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

Il est utilisé industriellement comme agent de blanchiment et pour la purification de l'air, dont il élimine le gaz carbonique et l'oxyde de carbone :

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$
$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3$$

L'hydroxyde de sodium ou **soude caustique,** $NaOH$, est obtenu par électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse. On utilise pour cela des cellules d'électrolyse munies d'un diaphragme qui permet d'isoler le compartiment anodique du compartiment cathodique :

$$Na^+Cl^- + H_2O \rightarrow Na^+OH^- + 1/2H_2 + 1/2Cl_2$$

Il faut en effet éviter la formation d'hypochlorite de sodium $ClONa$ qui pourrait résulter de l'action du chlore qui se dégage à l'anode, sur l'hydroxyde de sodium qui se forme à la cathode.

On utilise surtout les cellules d'électrolyse à amalgame dans lesquelles la cathode est constituée par une couche de mercure. Le sodium libéré du sel par le passage du courant fait un amalgame avec le mercure. Cet amalgame est décomposé par l'eau dans un autre compartiment de la cellule d'électrolyse où il se forme de l'hydrogène et de la soude exempte de chlorures :

$$NaHg_n + H_2O \rightarrow 1/2H_2 + NaOH + nHg.$$

Le mercure est récupéré et recyclé à la cathode. Le chlore gazeux se dégage à l'anode en graphite.

La soude est une base forte très hygroscopique qui se dissout dans l'eau avec une forte élévation de température. Ses applications industrielles sont très nombreuses.


C. Rives - Marina - Cedri

▲ ***Le chlorure de sodium est, de tous les composés minéraux utilisés par l'homme, celui qui a les applications les plus nombreuses et les plus variées.***

Le **chlorure de sodium,** $NaCl$, communément appelé **sel,** et dont on connaît l'importance dans l'alimentation humaine, est certainement, de tous les composés minéraux utilisés par l'homme, celui qui a les applications les plus nombreuses et les plus variées. Il est utilisé dans la conservation des aliments et des peaux, et dans l'industrie chimique. Outre la fabrication du sodium et de la soude que nous venons de voir, il est utilisé pour la fabrication du sulfate de sodium obtenu par double décomposition du sulfate de magnésium et du chlorure de sodium :

$$MgSO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2$$

et dans la préparation d'autres composés du sodium.

Le **carbonate de sodium,** Na_2CO_3, est aussi un composé important du sodium. C'est, pour le tonnage de production, le troisième après le chlorure et l'hydroxyde, le sulfate étant le quatrième. On le trouve rarement à l'état libre, et, autrefois, on le préparait par incinération de matières végétales, et en particulier des Algues, d'où le nom de « ash » (cendres) qu'il conserve dans les langues anglo-saxonnes. Ce fut en France, à cause du blocus maritime anglais qui nous privait des cendres d'Algues, que fut développé le procédé Leblanc permettant de fabriquer le carbonate de sodium par chauffage de sulfate de sodium avec du charbon et du carbonate de calcium. Puis, en 1866, ce procédé, qui fut considéré comme une étape fondamentale du développement de l'industrie chimique, a été remplacé par le procédé Solvay encore appliqué actuellement. Le procédé Solvay peut être schématisé par les réactions suivantes :

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_4(HCO_3) \quad (1)$$
$$NaCl + NH_4(HCO_3) \rightleftharpoons NH_4Cl + NaHCO_3 \quad (2)$$
$$2NaHCO_3 \xrightarrow{260\ °C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (3)$$

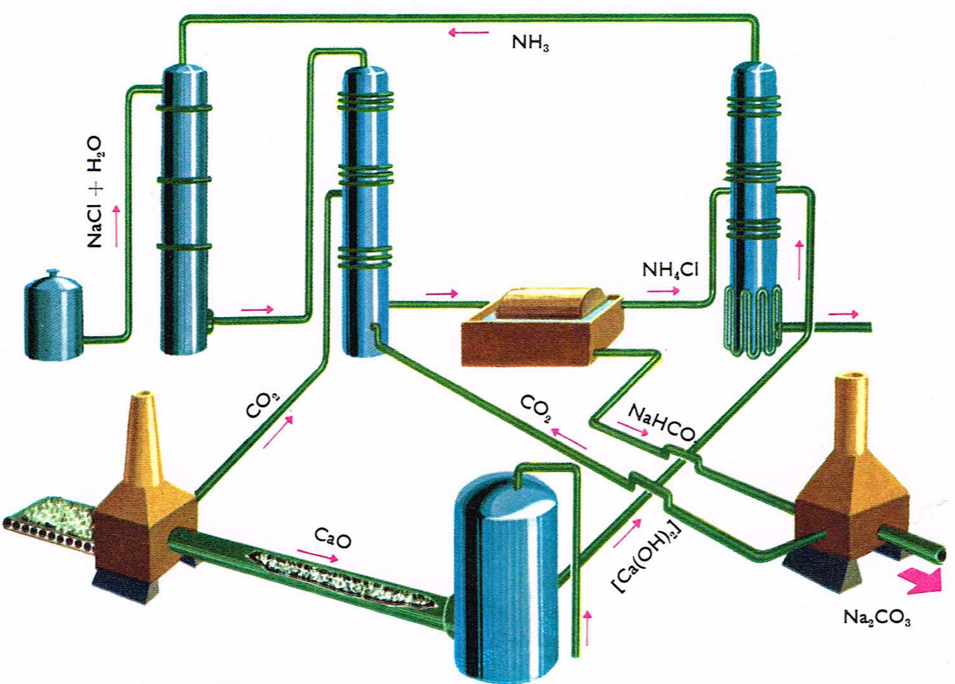
Pour que le procédé soit rentable, il faut récupérer l'ammoniac. Cela est réalisé grâce à la réaction suivante :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2 \quad (4)$$

Le gaz carbonique nécessaire à la réaction (1) et la chaux nécessaire à la réaction (4) proviennent de la calcination du carbonate de calcium dans un four à chaux :

$$CO_3Ca \rightarrow CO_2 + CaO.$$

PROCÉDÉ SOLVAY POUR LA PRÉPARATION DU CARBONATE DE SODIUM



Dans une tour de saturation (1), on envoie une solution aqueuse de chlorure de sodium et du gaz ammoniac provenant de la tour (7). La solution résultante saturée en gaz ammoniac passe dans une tour de carbonatation (2). Elle se sature avec du gaz carbonique (CO_2) obtenu en même temps que de l'oxyde de calcium (CaO) en décomposant dans un four à chaux (3) du carbonate de calcium ($CaCO_3$). De la tour sort un mélange de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et de bicarbonate de soude ($NaHCO_3$) ; les deux composants sont séparés par un filtre rotatif (4). Dans un four de décomposition (5), le bicarbonate de soude perd de l'eau et du gaz carbonique et se transforme en carbonate de sodium (Na_2CO_3). Le gaz carbonique est renvoyé dans la tour de carbonatation.
Pour que le système soit rentable, il est nécessaire de récupérer le gaz ammoniac.
L'oxyde de calcium obtenu dans le four (3) est transformé dans une tour d'hydratation (6) en hydroxyde de calcium [$Ca(OH)_2$], lequel, avec le chlorure d'ammonium provenant du filtre, est envoyé dans une tour (7) où l'on obtient du gaz ammoniac et, comme sous-produit, du chlorure de calcium ($CaCl_2$).
Le carbonate de sodium est aussi appelé soude Solvay et sert à la préparation de la soude de formule $NaOH$.

Le procédé Solvay permet de synthétiser le *carbonate acide de sodium* ou *bicarbonate de sodium* utilisé en pharmacie et pour la neutralisation de composés acides sensibles aux bases fortes. Le *carbonate de sodium* est utilisé en grande partie dans la fabrication du verre et dans l'industrie du savon.

Parmi les composés importants du sodium, il faut citer l'**alliage plomb-sodium** dont le débouché presque exclusif est la fabrication du plomb tétraéthyle et du plomb tétraméthyle utilisés pour augmenter l'indice d'octane des essences.

Les **phosphates** et **polyphosphates de sodium** sont aussi des sels de sodium utilisés en quantités importantes pour la formulation des détergents.

Le sodium joue un rôle indispensable dans la chimie des êtres vivants. Sous forme ionique, due à la dissociation du chlorure de sodium, il est présent dans les liquides interstitiels de l'organisme et dans le plasma. L'ion sodium joue un rôle primordial dans la polarisation de la membrane cellulaire. Les perturbations du métabolisme du sodium dans l'organisme sont nombreuses : obésités, déshydratation, diabète insipide, etc.

Potassium

Le potassium est, en abondance, le septième élément de la lithosphère avec une teneur de 2,6 %. L'eau des océans en renferme 0,07 % sous forme de *chlorure de potassium*. C'est un solide, comme le sodium, de point de fusion 63,5 °C, et dont la température d'ébullition est 757,5 °C. On rencontre le potassium principalement sous forme de *chlorure*, associé à du chlorure de sodium *(sylvine*, ou *sylvinite)*, ou de *chlorure double :*

$$KCl . MgCl_2 . 6H_2O \quad \text{(ou } carnallite\text{)}$$

ou encore $KCl . MgSO_4 . 3H_2O$ (ou *caïnite*), enfin sous forme de *silicate double*, ou *leucite*. L'organisme humain en renferme environ 0,4 %, surtout dans le liquide céphalo-rachidien et dans le sang.

Les sels de potassium sont connus depuis très longtemps, mais le potassium ne fut isolé par électrolyse de la potasse qu'en 1807 par Davy.

Le potassium s'oxyde très rapidement et doit, pour cette raison, être conservé à l'abri de l'air. Comme le sodium, le potassium réagit violemment sur l'eau en formant de l'hydrogène et de la potasse KOH. Il réagit avec les halogènes et la plupart des métalloïdes en donnant des sels presque tous solubles dans l'eau.

On prépare le potassium par électrolyse de la potasse ou du chlorure de potassium fondus, ou par réduction du carbonate par le charbon.

Il forme de nombreux composés qui, pour la plupart, tirent leur importance industrielle du fait que le potassium est un élément indispensable au développement des plantes (engrais potassiques). Parmi les composés les plus importants du potassium, il faut citer :

L'**hydroxyde de potassium** ou **potasse,** KOH, que l'on peut obtenir soit par électrolyse du chlorure de potassium en solution, soit par action de la chaux sur une solution aqueuse de carbonate :

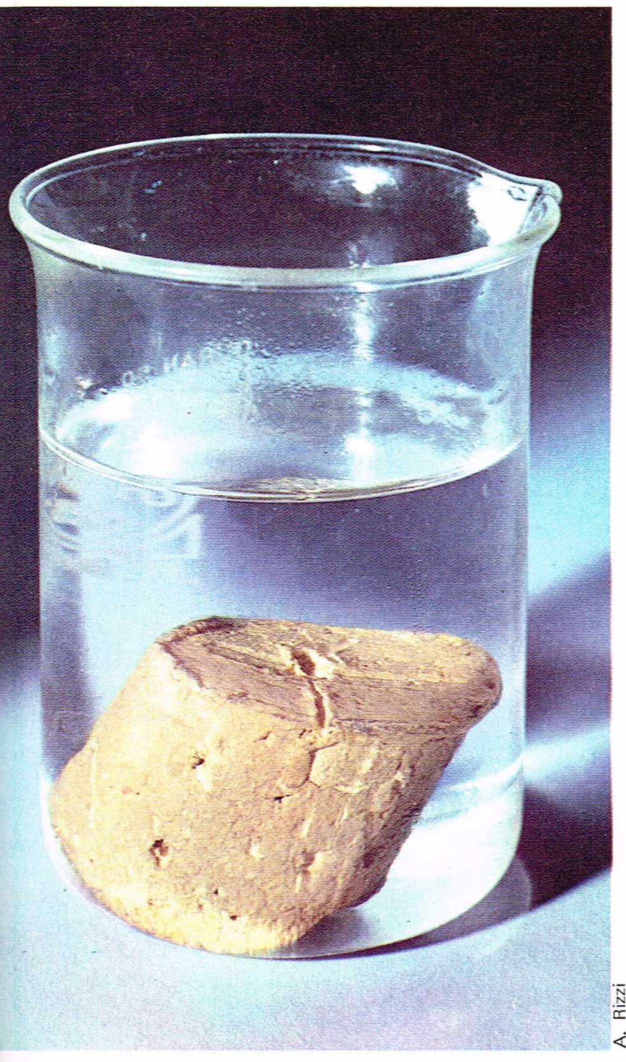
$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2KOH + CaCO_3.$$

C'est une base forte mais plus onéreuse que la soude et, pour cette raison, peu employée dans l'industrie. Elle entre dans la fabrication du savon noir.

Le **chlorure de potassium,** KCl, qui se trouve en grande quantité dans les dépôts de sels potassiques et que l'on extrait notamment de la sylvine et de la carnallite, sert à la préparation d'autres composés potassiques.

Le **bromure** et l'**iodure de potassium,** KBr et KI, préparés par réaction du carbonate sur des sels de fer, sont employés en médecine et en photographie.

Le **sulfate de potassium,** K_2SO_4, est employé comme engrais.



A. Rizzi

◀ *Un échantillon de potassium : ce métal alcalin, qui s'oxyde très rapidement à l'air et qui réagit violemment avec l'eau, doit être conservé dans du pétrole ou dans un solvant dérivé d'hydrocarbures aliphatiques.*

Le **nitrate de potassium,** KNO_3, ou **salpêtre,** résulte de la réaction du nitrate de sodium sur le chlorure de potassium :

$$NaNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + NaCl.$$

Le **carbonate de potassium,** K_2CO_3, produit de grande importance industrielle, se préparait autrefois par lessivage des cendres de nombreuses plantes. C'est une substance blanche soluble dans l'eau et utilisée dans la fabrication des verres difficilement fusibles et des savons mous. On ne peut pas le préparer par le procédé Solvay, mais on le fabrique par carbonatation de la potasse :

$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

Le **cyanure de potassium,** KCN, très toxique, est utilisé dans la métallurgie de l'or et de l'argent, en galvanoplastie et dans certaines synthèses organiques.

Citons enfin le **permanganate de potassium,** $KMnO_4$, réactif chimique très important, oxydant énergique, utilisé comme désinfectant, et le **bichromate de potassium,** $K_2Cr_2O_7$.

Rubidium

Il a été découvert en 1861 par Bunsen et Kirchhoff, grâce à l'emploi du spectroscope, et son nom lui a été donné pour rappeler la raie rouge principale de son spectre. Le rubidium existe en abondance dans l'écorce terrestre mais aucun minerai ne le renferme comme élément principal. C'est la raison de sa faible production et de la rareté de ses applications. Tout le rubidium produit est en réalité un sous-produit de la préparation d'autres métaux alcalins.

Le rubidium est un solide blanc argenté, mou, qui fond à 39 °C et bout à 700 °C. Ses principaux usages sont dans la fabrication de cellules photo-électriques et des tubes sous vide.

Césium

Comme le rubidium, le césium est très dispersé dans l'écorce terrestre et souvent associé à d'autres éléments alcalins.

C'est un métal blanc argenté qui s'enflamme spontanément à l'air ; il fond à 28,45 °C et bout à 670 °C. Il décompose l'eau violemment et s'oxyde au contact de l'air. On le prépare par électrolyse du cyanure fondu ou par réduction du chlorure. Chimiquement, ses propriétés sont peu différentes de celles du potassium.

Le césium est utilisé dans les cellules photo-électriques et dans les instruments de détection infrarouge. On étudie actuellement son utilisation dans les moteurs ioniques.

Francium

Ce dernier métal de la série des alcalins a été découvert en 1939 en France par Marguerite Perey dans les produits de désintégration de l'actinium. Sa masse atomique est 223, et l'on connaît tous les isotopes du francium de masse 203 à 224. Le francium n'a pas d'application pratique.

▼ *Tableau des propriétés des éléments du groupe IB.*

Eléments du groupe IB			
Propriétés	**Cuivre**	**Argent**	**Or**
Numéro atomique	29	47	79
Masse atomique	63,54	107,88	197,0
Rayon atomique (en Å)	1,271	1,442	1,441
Configuration électronique	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Densité à 20 °C	8,92	10,5	19,3
Point de fusion (en °C)	1083	960,5	1063
Point d'ébullition (en °C)	2595	2210	2970

Groupe IB

Le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au), qui possèdent un seul électron *s* à l'extérieur d'une couche *d* saturée, sont classés dans le groupe I. Mais on les classe dans le groupe IB et non IA en raison de leur grande différence chimique avec les métaux alcalins. Ce sont des métaux relativement peu fusibles, très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Leurs oxydes perdent facilement de l'oxygène par chauffage, particulièrement ceux d'or et d'argent. Mis à part le cuivre, ce sont des métaux nobles qui, contrairement aux métaux alcalins, ont tendance à former facilement des complexes.

Cuivre

Ce métal utilisé aux origines mêmes de la civilisation était connu à Chypre sous le nom d'*oes cyprium,* devenu *aes cyprium,* puis *cuprum* (d'où vient le nom de l'élément).

Abondant dans la lithosphère et l'écorce terrestre, il est présent dans de nombreux sols et roches aussi bien que dans les argiles des océans, le limon des rivières, les Algues et d'autres plantes, et dans de nombreux Mollusques et Arthropodes, etc.

Le cuivre est extrait de minerais sulfurés : *chalcosine* Cu_2S, *chalcopyrite* $CuFeS_2$, ou oxydés : *cuprite* Cu_2O, *malachite* (carbonate basique) $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Les minerais renferment presque toujours d'autres éléments métalliques qu'il faut séparer. La faible teneur en cuivre du minerai oblige à concentrer celui-ci. Le concentré mêlé à un fondant est traité au four réverbère, puis au convertisseur. On obtient ainsi divers produits intermédiaires : matte, puis blister, avant de parvenir au cuivre affiné thermique.

Une grande partie du cuivre pur utilisé partout dans le monde subit en outre un affinage électrolytique. Certains

minerais sont également traités directement à l'acide sulfurique, et la liqueur obtenue peut être utilisée pour l'électrolyse. On peut également précipiter le cuivre par déplacement sur du fer; cette dernière métallurgie, dite humide, n'intéresse qu'une faible partie de la production du cuivre. On obtient dans ce cas du « cément de cuivre ».

Le cuivre est un métal rouge clair, malléable, ductile, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Très oxydable, surtout à l'air humide, il se recouvre d'une couche adhérente de carbonate basique, le vert-de-gris. Son point de fusion est 1 083 °C, son point d'ébullition 2 595 °C, sa densité à 20 °C est de 8,92. Les états de valence les plus courants du cuivre sont I et II ; cependant il existe plusieurs composés correspondant à la valence III.

Par chauffage en présence d'air, on obtient l'oxyde CuO qui, lorsqu'on poursuit le chauffage, se transforme en Cu_2O. Le cuivre est attaqué par les acides oxydants :

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{++} + 2NO + 4H_2O,$$

et par l'acide chlorhydrique gazeux à froid :

$$Cu + HCl \rightleftharpoons CuCl + 1/2H_2$$

Il se dissout par formation d'un complexe en présence de cyanures alcalins :

$$Cu + 2CN^- + H_2O \rightarrow Cu\ (CN)_2^- + OH^- + 1/2H_2$$

Dans certains acides organiques et dans l'ammoniac en présence d'oxygène, il se dissout en formant une solution d'un bleu intense qui peut dissoudre la cellulose.

Les composés solubles du cuivre présentent une certaine toxicité (certains sont utilisés comme anticryptogamiques). On distingue les *composés cuivreux* correspondant au degré d'oxydation + 1, et les *composés cuivriques* qui correspondent au degré d'oxydation + 2.



▶ *Vue aérienne d'une des plus grandes mines de cuivre du monde : celle de Salt Lake City (Utah, États-Unis).*

Parmi les *composés cuivreux*, l'**oxyde cuivreux**, Cu_2O, est une poudre jaune rougeâtre que l'on obtient par action d'une solution alcaline sur un sel cuivreux :

$$2Cu^+ + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O,$$

ou par décomposition thermique de l'oxyde cuivrique CuO :

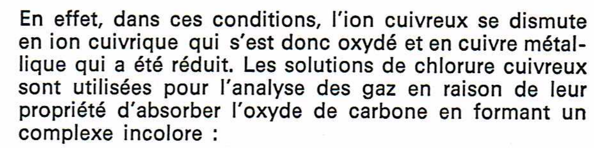
$$2CuO \xrightarrow{1\,000\ ^\circ C} Cu_2O + 1/2O_2.$$

Cet oxyde est utilisé dans les vernis marins pour préserver les coques des navires des incrustations dues aux micro-organismes marins.

Parmi les sels cuivreux, les **halogénures** (blancs ou jaunâtres) sont peu solubles et stables seulement à l'état solide. En solution, ils tendent à se décomposer; ainsi :

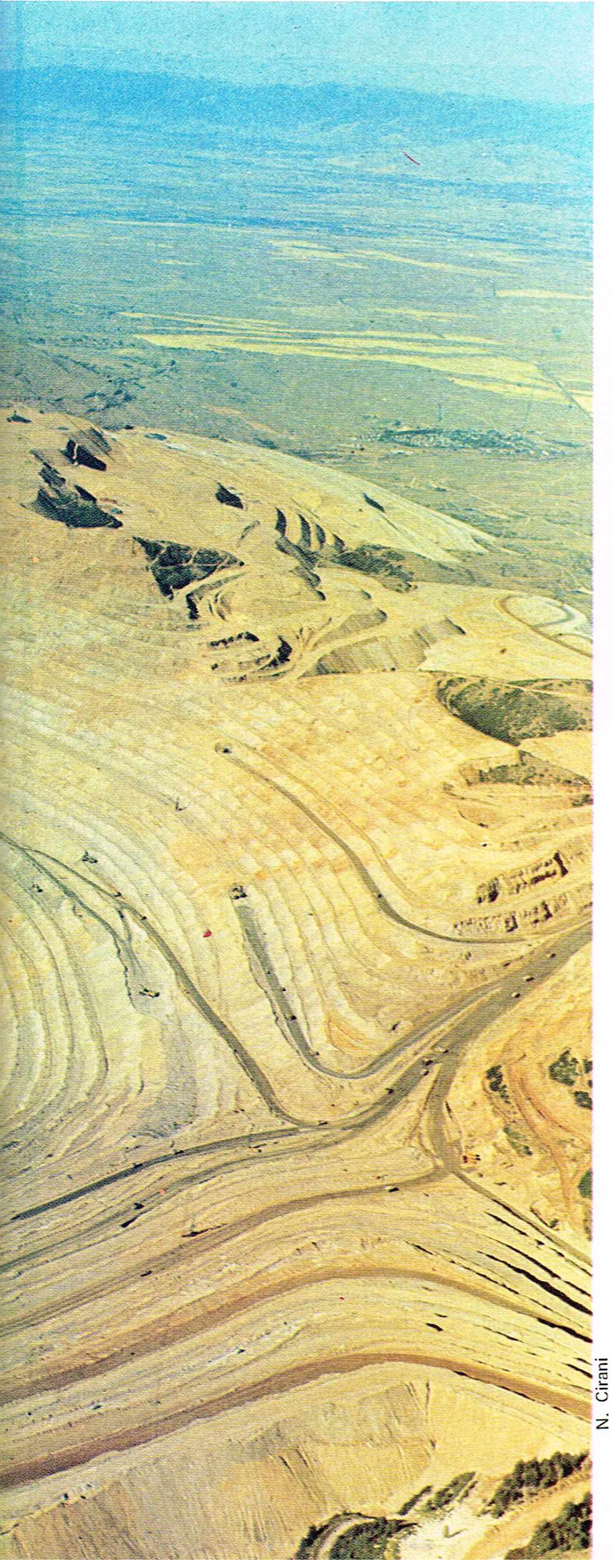
$$2CuCl \rightleftharpoons Cu + CuCl_2.$$

En effet, dans ces conditions, l'ion cuivreux se dismute en ion cuivrique qui s'est donc oxydé et en cuivre métallique qui a été réduit. Les solutions de chlorure cuivreux sont utilisées pour l'analyse des gaz en raison de leur propriété d'absorber l'oxyde de carbone en formant un complexe incolore :



Le **cyanure cuivreux**, blanc et insoluble, a un comportement analogue au chlorure; il est soluble dans un excès d'ions CN^- avec formation de complexes stables :

$$Cu(CN)_2^-,\quad Cu(CN)_3^{--}\quad \text{et}\quad Cu(CN)_4^{---}.$$



N. Cirani



S.E.F.

▲ ***Bassin de condensation de sulfate de cuivre, près de la grande mine de cuivre de Chuquicamata (Chili).***

Parmi les composés cuivriques, l'**oxyde cuivrique**, CuO, peut être obtenu par calcination à l'air de sels divers ou par oxydation du cuivre à l'air. Par chauffage, il se transforme, avec perte d'oxygène, en oxyde cuivreux. En présence de composés oxydables, l'oxyde cuivrique peut céder son oxygène et se transformer en cuivre métallique. L'oxyde cuivrique est utilisé dans les émaux et les verres de couleurs verte et bleue.

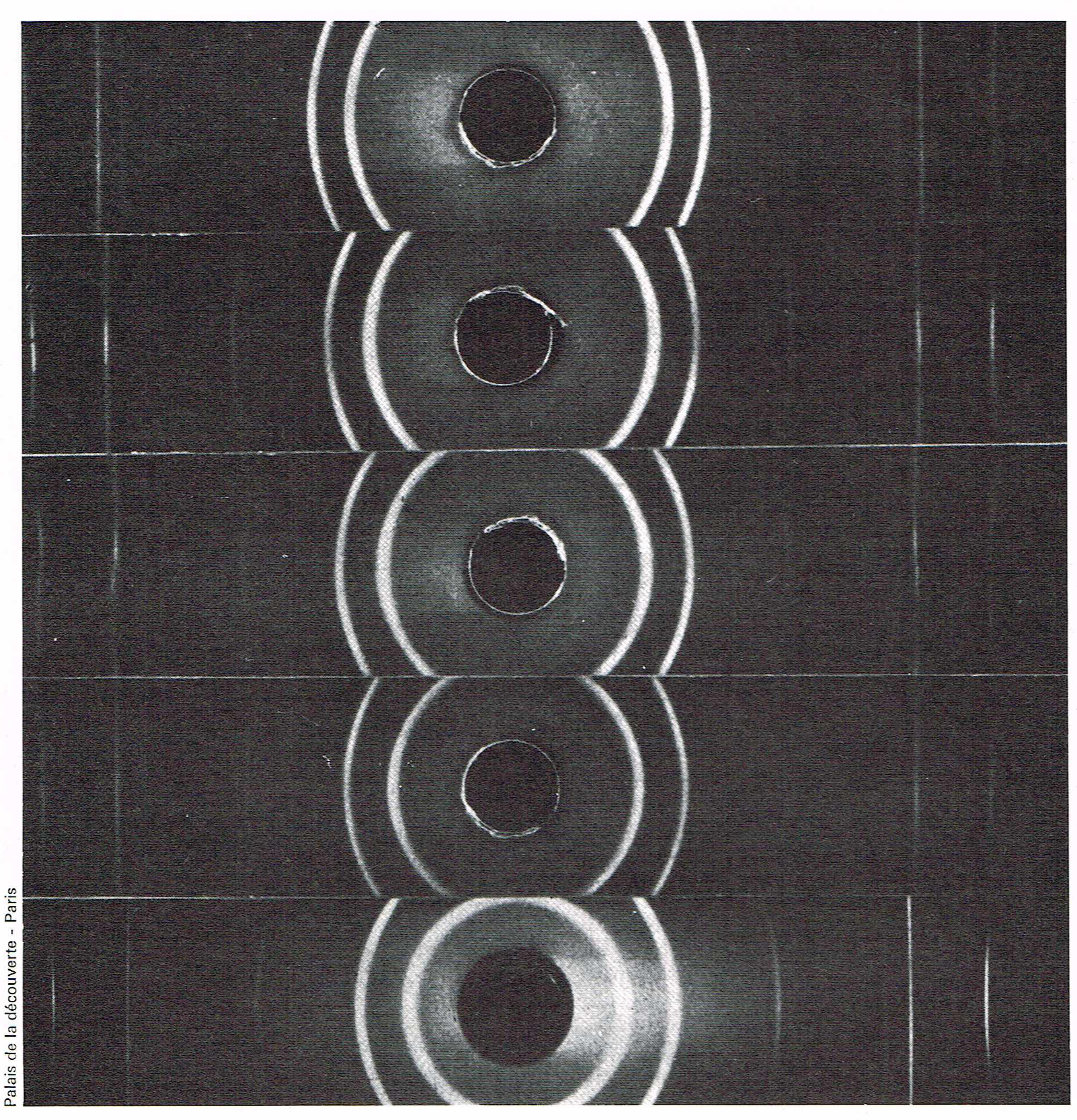
L'**hydroxyde de cuivre**, $Cu(OH)_2$, peut être obtenu par addition d'un hydroxyde alcalin à une solution de sels cuivriques. Il se forme un précipité bleu, mais on peut aussi obtenir l'hydroxyde sous forme de cristaux. Par chauffage, la solution aqueuse d'hydroxyde est déshydratée en oxyde. L'hydroxyde $Cu(OH)_2$ est soluble dans les tartrates alcalins, et la solution bleue obtenue, connue sous le nom de *liqueur de Fehling*, est utilisée pour le dosage des sucres.

Le **sulfate de cuivre**, $CuSO_4.5H_2O$, est certainement le plus courant des sels de cuivre. Il est formé de cristaux bleus qui, par chauffage, se transforment en cristaux verts de monohydrate, et, si l'on poursuit le chauffage, on obtient le sulfate anhydre blanc. Ce dernier est utilisé pour déshydrater les solvants. Le pentahydrate est obtenu par action de l'acide sulfurique sur le cuivre en présence d'oxygène ou non :

$$Cu + 1/2O_2 + H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O$$
$$Cu + 2H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O + SO_2.$$

Le sulfate de cuivre est utilisé dans l'agriculture. Certains carbonates basiques de cuivre sont utilisés comme pigments (malachite).

▶ *Radiographie d'***alliages de cuivre-nickel** *en fonction de la teneur en ces deux éléments; ces alliages sont caractérisés par leur résistance à la corrosion par l'eau de mer.*



Palais de la découverte - Paris

Le **sulfure de cuivre,** CuS, est noir, peu soluble et s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité pour se transformer en oxyde. A froid, dans un courant d'hydrogène, il est réduit en Cu_2S.

Les ions cuivriques forment des complexes dont l'importance est parfois très grande, surtout comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation et dans d'autres processus où interviennent des mécanismes d'oxydo-réduction mettant en jeu le Cu^{I} et le Cu^{II}. Le cuivre intervient dans certaines enzymes comme la phénolase et dans l'hémocyanine (sous forme de Cu^{I}).

Les alliages de cuivre. Le cuivre est susceptible de s'allier à un très grand nombre d'éléments. On en distingue plusieurs catégories :

— Les *cuivres faiblement alliés,* c'est-à-dire renfermant moins de 1 à 2 % de l'élément d'addition. Ce sont les cuivres à l'argent, au cadmium, au chrome, au zirconium (pour caractéristiques mécaniques élevées et haute conductivité), les cuivres au tellure, au plomb et au soufre (pour décolletage et haute conductivité), au béryllium (pour caractéristiques mécaniques très élevées et conductivité moyenne : électrodes de soudage par point, ressorts de contact pour ordinateurs, outils anti-étincelles).

— Les *alliages cuivre-zinc,* communément appelés *laitons,* qui présentent des propriétés très diverses selon leur titre en cuivre : depuis 95 % de cuivre et 5 % de zinc (laiton pour émaillage et médailles), jusqu'à 60 % de cuivre et 40 % de zinc (laiton d'horlogerie). De nombreuses nuances permettent de fabriquer des pièces pour le décolletage (avec 2,5 % de plomb), le matriçage, et l'emboutissage. Les laitons simples ou complexes (on appelle laitons à haute résistance ceux auxquels on a ajouté divers éléments [Fe, Si, Al, Ni ou Sn] en quantité ne dépassant pas 5 %) sont les plus importants en tonnage des alliages de cuivre.

— Les *alliages cuivre-étain,* appelés *bronzes,* qui sont surtout des alliages de fonderie. On y trouve un titre en étain qui varie de 4 % à 23 % (métal des cloches). Les bronzes complexes, auxquels on a ajouté du zinc ou du plomb, sont utilisés dans les procédés antifriction.

— Les *alliages cuivre-aluminium* qui comportent 6 à 12 % d'aluminium avec ou sans addition de manganèse, de nickel ou de fer. Ces alliages ont une excellente résistance à la corrosion dans divers milieux et des caractéristiques comparables à celles des aciers simples. On les utilise en particulier dans les constructions navales, la robinetterie, la fabrication de pièces de monnaie, etc.

— Les *alliages cuivre-nickel* renferment plus de 50 % de cuivre. On les emploie dans le génie chimique pour leur résistance à la corrosion par l'eau de mer.

— Les *maillechorts* sont des alliages ternaires (cuivre, zinc, nickel) à titre variable ; ils ont des utilisations diverses.

— Les *alliages cuivre-plomb* sont des pseudo-alliages, car le plomb est pratiquement insoluble dans le cuivre. Ils sont utilisés pour la fabrication d'éléments antifriction (coussinets).

Argent

Cet élément est situé entre le cuivre et l'or dans le sous-groupe IB de la classification périodique. L'argent se trouve dans la nature principalement à l'état de sulfure Ag_2S *(argentite)*. Il peut aussi être dissous ou intimement associé à d'autres sulfures comme les sulfures de plomb et de cuivre. Les autres minerais d'argent sont la *cérargyrite :* AgCl, la *pyrargyrite :* $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, la *stéphanite :* $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$. On trouve enfin l'argent à l'état natif. Dans la nature, il est très souvent associé à l'or.

C'est un métal qui cristallise dans le système cubique; sa densité est de 10,5, son point de fusion 960,5 °C et son point d'ébullition 2 210 °C. Métal malléable et très ductile, c'est le meilleur conducteur connu de la chaleur et de l'électricité.

On connaît 2 isotopes stables de masses atomiques 107 et 109, et 14 radio-isotopes de masses atomiques comprises entre 102 et 117. Les isotopes de masses 112 à 117 sont des produits de fission de l'uranium. La valence principale de l'argent est 1, mais il peut être également bivalent et trivalent.

L'argent est récupéré dans le traitement des galènes argentifères. La galène fournit des alliages plomb-argent à faible teneur en argent qui sont la matière première de la fabrication de l'argent. On enrichit l'alliage plomb-argent (qui contient au maximum 0,5 à 1 % d'argent) soit en tenant compte du diagramme Pb/Ag, soit par zingage (l'argent se concentre dans le zinc). Pour extraire l'argent, l'ancienne méthode était la *coupellation* qui consistait à chauffer à l'air dans une coupelle, en présence de phosphate d'os, l'alliage Pb/Ag; le plomb s'oxydait en PbO et était absorbé par la coupelle poreuse; seul l'argent restait inaltéré.

Actuellement, on préfère le procédé par *cyanuration*. Par action de NaCN sur l'alliage Pb/Ag, il se forme le dérivé $Na\,[Ag\,(CN)_2]$, soluble, qui est séparé du plomb, lequel ne réagit pas. On traite alors par la poudre de zinc le complexe obtenu, ce qui a pour effet de faire précipiter l'argent :

$$2Na\,[Ag\,(CN)_2] + Zn \rightarrow 2NaCN + Zn\,(CN)_2 + 2Ag.$$

L'argent est raffiné par électrolyse.

Dans les conditions habituelles, l'argent ne se combine pas à l'oxygène de l'air. Sa réaction avec l'oxygène n'a lieu que sous pression ou à température élevée. A sa température de fusion, l'argent est oxydable et peut absorber 20 fois son propre volume d'oxygène. Mais cette oxydation étant réversible, l'oxyde Ag_2O formé à haute température se décompose au refroidissement. L'oxyde d'argent se décompose aussi facilement sous l'influence de l'eau oxygénée H_2O_2 :

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + 2Ag.$$

L'argent se combine facilement au soufre dès la température ordinaire. Dans une atmosphère renfermant des traces d'hydrogène sulfuré ou d'autres composés soufrés, l'argent se ternit rapidement en se recouvrant d'une couche de sulfure, mais cette couche n'attaque pas l'argent en profondeur et peut aisément être éliminée par un traitement physique ou chimique.

L'argent résiste à l'attaque de la plupart des acides minéraux et organiques (acides chlorhydrique, phosphorique, acétique, benzoïque, etc.), mais se dissout aisément dans l'acide nitrique. Il résiste aussi à l'attaque des bases en solution, ainsi que des sels fondus. Par contre, l'argent et son sulfure se dissolvent aisément dans les solutions diluées de cyanure de sodium ou de potassium (c'est la base du procédé d'extraction de l'argent).

Les **halogénures d'argent** sont tous insolubles dans l'eau, sauf le **fluorure** AgF. Le **chlorure** est soluble dans des solutions diluées d'ammoniaque, grâce à la formation de l'ion complexe $[Ag\,(NH_3)_2]^+$. Le **bromure** se dissout seulement dans l'ammoniaque concentrée, et l'**iodure** est totalement insoluble dans l'ammoniaque. Le **thiosulfate** d'argent est soluble par formation des complexes $Na\,[AgS_2O_3]$, $Na_3\,[Ag\,(S_2O_3)_2]$ et $Na_5\,[Ag\,(S_2O_3)_3]$. Tous les sels d'argent, mais surtout les halogénures, sont décomposés par la lumière (en particulier par les radiations ultraviolettes) avec formation d'argent métallique. Ce phénomène est à la base de l'utilisation des halogénures d'argent (bromure et iodure) pour la préparation de couches sensibles en photographie.



H. Chaumeton - Jacana

▲ *Dans la nature, l'argent peut se trouver sous forme de minerais mais aussi à l'état natif : il s'agit alors de métal pur.*



▼ *Une vue d'une mine importante, celle de San Luis Potosi en Bolivie, d'où l'on extrait de l'argent et du plomb.*



N. Cirani

Le **cyanure d'argent**, AgCN, est blanc, insoluble, comme le **sulfocyanure d'argent**, AgSCN, mais se dissout dans un excès de cyanure de sodium avec formation du complexe Na [Ag $(CN)_2$] utilisé dans les bains galvaniques pour les dépôts d'argent.

Le **nitrate d'argent** est certainement le composé industriellement le plus important de ce métal. Il est utilisé dans la préparation des émulsions photographiques. Il est très soluble dans l'eau.

Outre ses utilisations en photographie, l'argent trouve des applications en *catalyse*. La réaction d'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène est catalysée par de l'argent déposé sur un support. L'argent trouve aussi des applications en médecine et en chirurgie dentaire. Sa conductibilité électrique, sa résistance aux agents chimiques et à l'oxydation, même à température élevée, permettent de l'utiliser dans la construction mécanique, dans la réalisation de contacteurs électriques, et dans certaines industries de pointe (industrie atomique). Aux États-Unis, l'industrie aérospatiale utilise presque autant d'argent que l'industrie photographique.



M. Bavestrelli - C. Bevilacqua - S. Prato

▲ *L'or existe à l'état natif dans la nature : ici de l'or sur quartz, provenant de la Mineria Dalmatia (Kelsey Eldorado Co., Californie) [British Museum, Londres].*

Or

L'or existe à l'état natif dans la nature ; on le rencontre sous forme de pépites, de grains arrondis, de lamelles ou de paillettes, associé au sélénium et au tellure. A l'état natif, on le rencontre souvent dans des roches à base de quartz ou dans les placers (dépôts alluviaux formés de débris de roches, sable, galets arrachés par les eaux aux terrains ayant renfermé de l'or).

En dehors de son extraction primitive des dépôts alluviaux, l'or peut être extrait de façon plus rapide par le procédé d'*amalgamation*. Ce procédé consiste à faire passer le sable aurifère ou le quartz broyé sur des plaques inclinées de cuivre amalgamé. Les parcelles d'or forment un amalgame qui est ensuite distillé.

Un autre procédé est la *cyanuration*. Le minerai est mis en contact avec du cyanure de sodium. Il se forme un composé soluble de formule Na [Au $(CN)_2$] que l'on soumet ensuite à l'action du zinc :

$$2Au + 4NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Na[Au\ (CN)_2] + 2NaOH + H_2O_2$$

$$2Na[Au\ (CN)_2] + Zn \rightarrow 2Au + Na_2\ [Zn\ (CN)_4].$$

L'or ainsi obtenu peut ensuite être affiné par électrolyse du complexe d'or obtenu par attaque à l'*eau régale* (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique).

A l'état pur, l'or est un métal jaune brillant. Il fond à 1 063 °C sans altération ; on se réfère à cette température pour l'étalonnage de certains couples thermo-électriques. Il bout à 2 970 °C. C'est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Pour sa grande malléabilité (feuilles d'or), sa ductilité et son inertie chimique, l'or trouve une grande variété d'applications. On l'utilise surtout sous forme d'alliages avec le cuivre, l'argent, le fer, le nickel et le zinc. Le *carat* est la mesure du titre des alliages d'or exprimé en parties d'or pur contenues dans 24 parties d'alliage. L'or à 18 carats contient 18 parties d'or sur 24 d'alliage. L'adhésivité remarquable de l'or et son inaltérabilité justifient son emploi en art dentaire. A l'état colloïdal, l'isotope ^{198}Au de l'or est doué de propriétés antiseptiques.

L'or est difficilement attaqué par les réactifs chimiques, il ne réagit pas avec l'oxygène et ne s'altère donc pas à l'air. Il ne réagit pas avec les acides mais est attaqué par les halogènes (le chlore et l'iode). L'attaque du chlore se fait par l'intermédiaire de l'eau régale qui le fait passer à l'état d'$AuCl_3$ et $HAuCl_4$. Le chlore gazeux attaque l'or vers 200 °C. L'or est aussi attaqué par le mercure, avec lequel il forme un amalgame.

L'or donne surtout des composés covalents et des complexes.

Le **chlorure d'or** est très instable ; il est en équilibre avec le chlore et le chlorure aurique $AuCl_3$:

$$AuCl_3 \rightleftharpoons AuCl + Cl_2.$$

Le chlorure et le **bromure d'or** se décomposent à température relativement basse en or et halogène :

$$2AuBr \xrightarrow{130\ °C} Br_2 + 2Au.$$

L'or monovalent, en dehors de ces halogénures, forme des complexes avec le chlore : $[AuCl_2]^-$ et les ions cyanures : $[Au\ (CN)_2]^-$. L'or^{III} donne des complexes, tels : $[AuCl_3OH]^-\ H^+$ et $AuCl_4H$ **(acide aurichlorhydrique)** que l'on obtient par action de HCl sur $AuCl_3$:

$$AuCl_3 + HCl \rightarrow HAuCl_4.$$

Groupe IIA

Le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le radium (Ra) forment le groupe II A de la classification périodique, ou groupe des métaux alcalino-terreux. Le béryllium, premier élément du groupe, a plus d'analogies avec l'aluminium qu'avec les autres éléments du groupe. Les éléments alcalino-terreux ont les caractéristiques des métaux : ils réagissent avec l'eau, bien que moins fortement que les métaux alcalins, pour donner des bases moins fortes que celles que l'on obtient avec ces derniers. Le seul élément de ce groupe qui réagisse avec l'eau avec la vivacité des métaux alcalins est le baryum. Ces métaux, comme les métaux alcalins, sont solubles dans l'ammoniaque. Ils donnent en outre des composés peu solubles comme les oxalates et certains sulfates. Les deux plus importants représentants du groupe sont le calcium et le magnésium.

Béryllium

Le béryllium est un métal très peu répandu dans la nature ; son minerai le plus important est le *béryl :* c'est un silicate dont la composition correspond à $6SiO_2 . Al_2O_3 . 3BeO$, et qui contient environ 10 % d'oxyde de béryllium. Lorsque, dans ce silicate, l'aluminium est remplacé par le chrome, il s'agit de la pierre précieuse appelée émeraude. Le béryl est donc un minerai rare et pauvre, et la métallurgie du béryllium est une métallurgie difficile. Elle consiste en une attaque à chaud (600-700 °C) du béryl par le fluosilicate de sodium en présence de carbonate de sodium :

$$6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3BeO + Na_2SiF_6 \xrightarrow{Na_2CO_3} 3BeF_2 + 2AlF_3 + 6NaF + 9SiO_2.$$

La masse réactionnelle issue du grillage est traitée par de l'eau, et la solution obtenue amenée à pH 11,3-11,6 avec de la soude afin de précipiter l'hydroxyde de béryllium.

L'hydroxyde est ensuite transformé en fluorure par les réactions suivantes :

$$Be\ (OH)_2 + 2NH_3 + 4HF \rightarrow (NH_4)_2\ BeF_4 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2\ BeF_4 \rightarrow BeF_2 + 2NH_4F.$$

Le fluorure de béryllium est réduit par chauffage à 1 350 °C avec du magnésium :

$$BeF_2 + Mg \rightarrow Be + MgF_2.$$


N. Cirani

Eléments du groupe IIA (Métaux alcalino-terreux)						
Propriétés	**Béryllium**	**Magnésium**	**Calcium**	**Strontium**	**Baryum**	**Radium**
Numéro atomique	4	12	20	38	56	88
Masse atomique	9,013	24,312	40,08	87,63	137,36	226,05
Rayon atomique (en Å)	1,05	1,621	1,97	2,13	2,17	–
Configuration électronique	$1s^2 2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Densité	1,86	1,75	1,55	2,60	3,6	4,4 5
Point de fusion (en °C)	1285	650	845	757	710	700
Point d'ébullition (en °C)	2970	1100	1439	1366	1696	1100

▲ ***A gauche, un détail du traitement du minerai d'or dans les mines de Johannesburg (République sud-africaine). A droite, tableau des propriétés des éléments du groupe IIA.***

Le béryllium fond à 1 285 °C et bout à 2 970 °C. Il a une grande résistance et un faible allongement. Il a une grande dureté. Presque tout le béryllium produit industriellement sert à faire des alliages béryllium-cuivre qui sont les plus durs des alliages riches en cuivre et qui ont une élasticité remarquable. On les utilise dans les montages électriques et électroniques pour fabriquer des ressorts conducteurs de l'électricité. On en fait aussi des outils de sécurité ne produisant pas d'étincelles.

Le béryllium métal et son oxyde, ainsi que les sels de béryllium, sont toxiques et provoquent une inflammation des voies respiratoires.

Le béryllium est facilement attaqué par les acides (sauf l'acide nitrique), avec libération d'hydrogène :

$$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2.$$

Il est attaqué par des bases fortes comme la potasse :

$$Be + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2\,[Be\,(OH)_4] + H_2.$$

L'**hydroxyde de béryllium,** $Be\,(OH)_2$, est un hydrate amphotère qui donne lieu à deux dissociations :

$$(BeO_2)^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Be\,(OH)_2 \rightleftharpoons Be^{++} + 2OH^-.$$

Parmi les autres composés du béryllium, il faut citer le **carbure de béryllium,** Be_2C (analogue au carbure d'aluminium et qui dégage du méthane lorsqu'on le traite par de l'eau), et l'**oxyde de béryllium,** BeO, difficilement soluble et bon réfractaire.

Magnésium

C'est un élément assez largement répandu dans la nature. On le trouve dans de nombreux *silicates (amiante, talc, serpentine),* sous forme de *carbonate* ($MgCO_3$) dans la *magnésite,* dans la *dolomite* ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). On le trouve aussi sous forme de *sulfate* dans la *caïnite* ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), de *chlorure* dans la *carnallite* ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$).

Le magnésium entre dans la composition de la chlorophylle ; c'est donc un élément essentiel du règne végétal. L'eau de mer en renferme aussi des quantités importantes, de sorte que ce métal peut être considéré comme disponible en quantités pratiquement illimitées.

Le magnésium métallique est obtenu industriellement par électrolyse du chlorure fondu, avec des électrodes au graphite. On peut aussi réduire l'oxyde de magnésium MgO en présence de silicium :

$$3MgO + Si \rightleftharpoons MgSiO_3 + 2Mg.$$

Enfin on peut extraire le magnésium de l'eau de mer qui en renferme 0,13 %. Pour cela, on traite l'eau de mer avec le produit de calcination de la dolomite qui est en fait un mélange de CaO + MgO. Il se forme un précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg\,(OH)_2$. Ce précipité lavé est traité par l'acide chlorhydrique qui le transforme en chlorure $MgCl_2$. Ce dernier peut ensuite être électrolysé pour la production du métal.

Le magnésium est un métal léger, blanc argenté, facilement fusible (650 °C) et très volatil (1 100 °C) ; ce caractère le rapproche du zinc, du cadmium et du mercure.

Le magnésium a une grande réactivité chimique. Il s'oxyde à l'air et se recouvre d'une couche d'oxyde qui le protège d'une attaque ultérieure. Il n'est attaqué par l'eau qu'à l'ébullition, avec formation d'hydroxyde de magnésium :

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg\,(OH)_2 + H_2.$$

Il réagit avec la plupart des acides, mais n'est pas attaqué par les bases.

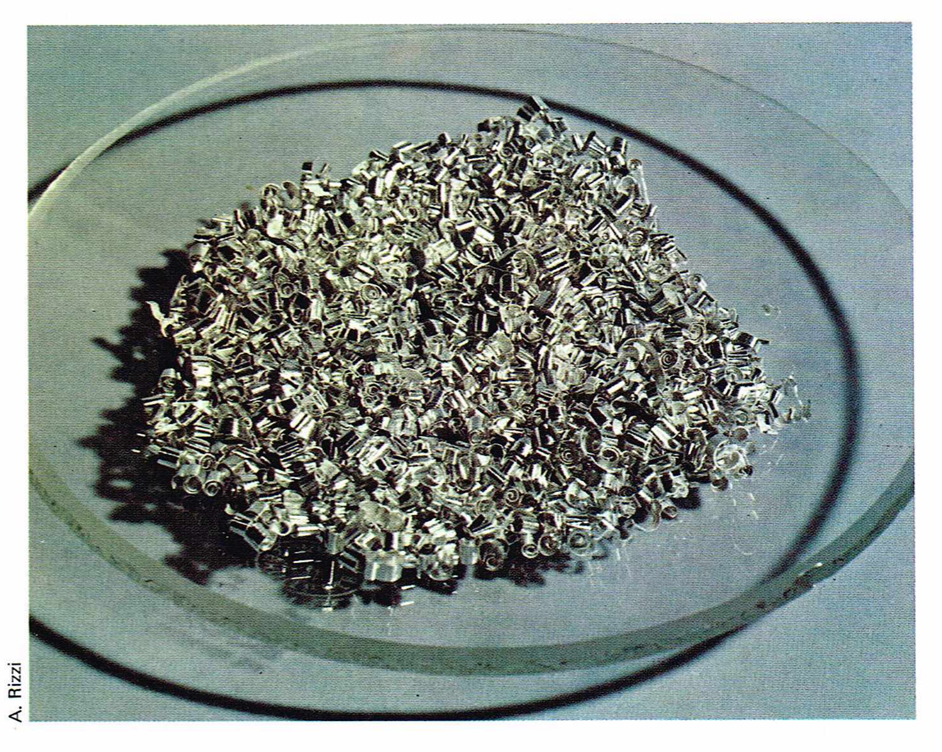
Le magnésium s'unit directement à de nombreux éléments comme les halogènes, le soufre, l'azote, le phosphore, le bore et le silicium. C'est un réducteur puissant à chaud. En présence d'air, et plus particulièrement sous forme de poudre, il brûle avec production d'une lumière intense. Il trouve ainsi son application dans les ampoules au magnésium, la pyrotechnie et les bombes incendiaires.

Le principal emploi du magnésium est la fabrication d'alliages légers, utilisés en particulier dans l'industrie automobile. Les principaux métaux utilisés dans ces alliages sont l'aluminium, le manganèse et le zinc.

Le magnésium peut réagir avec les composés organiques avec formation d'*organomagnésiens mixtes* (réactifs de Grignard) R-Mg-X et d'*organomagnésiens symétriques* R-Mg-R dans lesquels R représente un reste organique hydrocarboné et X un halogène.

Parmi les principaux dérivés du magnésium, il faut citer l'**oxyde de magnésium** ou **magnésie,** MgO, qui peut se former par oxydation du magnésium mais que l'on produit de façon plus économique par déshydratation de $Mg\,(OH)_2$. La réduction de MgO en magnésium nécessite des conditions énergiques ; on utilise pour cela

▼ ***Copeaux de magnésium métallique ; ce métal léger, blanc argenté, présentant une grande réactivité chimique, entre dans la composition d'alliages légers utilisés dans l'industrie automobile.***


A. Rizzi

▶ ***Fragments de calcium métallique, conservés dans du pétrole pour les isoler du contact avec l'air : en effet, le calcium réagit avec l'oxygène et l'azote.***

le silicium, ou plus précisément le ferro-silicium qui est le composé industriel. La **magnésie hydratée,** Mg $(OH)_2$, est une base forte peu soluble dans l'eau.

Le **chlorure de magnésium,** $MgCl_2$, présent dans l'eau de mer, possède de nombreux hydrates (2 à 12 molécules d'eau). La déshydratation d'un chlorure hydraté fournit l'**oxychlorure** avec production d'acide chlorhydrique :

$$2MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot MgO + 2HCl.$$

L'oxychlorure $MgCl_2 \cdot MgO$ peut se faire par simple mélange du chlorure à l'oxyde ; il se forme alors un ciment (ciment dentaire).

Le **sulfate de magnésium** cristallise avec sept molécules d'eau ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ; il est utilisé dans l'industrie textile et dans la fabrication du papier.

Enfin, le **carbonate de magnésium,** CO_3Mg, insoluble dans l'eau, entre avec le carbonate de calcium dans la composition des roches calcaires.

Calcium

Le calcium est un élément très répandu dans la nature, plus particulièrement dans les roches où on le trouve à l'état de *carbonate :* CO_3Ca (c'est le cas de la *calcite* et de l'*aragonite*), à l'état de *phosphates* (principalement les *apatites,* $Ca_5 (PO_4)_3$ (F, Cl, OH), qui sont des minerais de phosphore), à l'état de *fluorure :* CaF_2, enfin, à l'état de *sulfate :* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (c'est le gypse). Comme carbonate, c'est un constituant essentiel de la coquille des Mollusques, et, à l'état de phosphate, on le trouve dans les os des Vertébrés.

C'est le plus important des métaux alcalino-terreux, avant le baryum, le strontium et le radium. Il se présente sous la forme d'un solide blanc argenté qui fond à 845 °C et bout à 1 439 °C.

On le prépare par réduction thermique de la chaux CaO en présence d'aluminium (aluminothermie) avec purification ultérieure par distillation sous vide. On peut aussi le préparer par électrolyse du chlorure fondu.

Le métal réagit avec de nombreux éléments tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Sa combinaison avec l'oxygène est extrêmement exothermique, et cette propriété fait du calcium un puissant réducteur parfois utilisé pour la réduction de certains oxydes métalliques.

En présence d'hydrogène, le calcium se transforme, entre 300 et 400 °C, en **hydrure de calcium :**

$$Ca + H_2 \rightleftharpoons CaH_2.$$

Cet hydrure peut se dissocier en Ca et H_2, mais en réagissant sur l'eau, c'est une source d'hydrogène (hydrolithe) :

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca (OH)_2 + 2H_2.$$

Chauffé en présence d'air, le calcium réagit avec l'oxygène et l'azote et forme simultanément l'**oxyde** et le **nitrure ;** ce dernier, en réagissant sur l'eau, forme de l'ammoniac :

$$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca (OH)_2 + 2NH_3.$$

Parmi les composés les plus importants du calcium, il faut citer :

L'**oxyde de calcium,** CaO, ou **chaux vive,** que l'on prépare par dissociation thermique du carbonate :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

La chaux vive réagit sur l'eau en donnant l'**hydroxyde de calcium** ou **chaux éteinte :**

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca (OH)_2$$

qui est une base forte très peu soluble dans l'eau et que l'on utilise en suspension (lait de chaux) pour différentes neutralisations d'acidité dans l'industrie.

La chaux, en présence du gaz carbonique de l'air, durcit et trouve une utilisation comme liant.

La chaux vive réagit sur le chlore; il se forme du **chlorure de chaux :**

$$CaO + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2.$$

Parmi les halogénures, le **chlorure de calcium,** $CaCl_2$, est un sous-produit de la fabrication de la soude Solvay. Anhydre, il est utilisé comme agent déshydratant des solvants organiques et des gaz. Très soluble dans l'eau, ce sel, hydraté ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$), donne une saumure permettant de maintenir une température très basse jusqu'à — 50 °C.


Castano - Cavallari

Le **fluorure de calcium,** CaF_2, se trouve dans le minerai appelé *fluorite* et dans le *spath-fluor* qui servent de point de départ à la synthèse de l'acide fluorhydrique et des composés organiques fluorés.

Le **sulfate de calcium** existe dans la nature sous forme d'*anhydrite.* Son dihydrate : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ est le *gypse.* Le gypse non calciné est utilisé dans le ciment portland pour éviter sa prise trop rapide. Calciné, le gypse entre dans la fabrication des tuiles. Chauffé à environ 120 °C, il perd une partie de son eau d'hydratation et se transforme en *hémihydrate,* c'est le *plâtre* $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Au contact de l'eau, la forme hémihydrate du plâtre se réhydrate en gypse qui cristallise en fines aiguilles qui s'enchevêtrent et constituent la masse solide du plâtre pris.

Le **nitrate de calcium,** $CaNO_3$, est utilisé comme engrais azoté. On le prépare par la réaction :

$$2NO_2 + CaCO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Ca (NO_3)_2 + CO_2.$$

Le **carbonate de calcium,** $CaCO_3$, et le **bicarbonate de calcium,** Ca $(HCO_3)_2$, sont extrêmement importants. Le premier parce qu'il constitue la partie principale des roches calcaires, le second (beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier) parce qu'il explique la dissolution de ces roches :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca (HCO_3)_2.$$

Réversiblement, sous l'action de la chaleur ou d'une violente agitation, la solution de bicarbonate peut laisser précipiter du carbonate en libérant du CO_2.

Le sulfate de calcium légèrement soluble et le bicarbonate de calcium sont responsables de la dureté de certaines eaux dites calcaires qui provoquent des dépôts de tartre dans les récipients ou les installations où on les chauffe.

Le **phosphate de calcium,** $Ca_3 (PO_4)_2$, est utilisé comme engrais phosphoré après traitement à l'acide sulfurique qui le transforme en **superphosphate.** Le phosphate de calcium est un des principaux constituants des os de Vertébrés, avec le phosphate de magnésium et le carbonate de calcium.

Le **carbure de calcium,** C_2Ca, est obtenu par action de la chaux sur le charbon au four électrique vers 2 500-3 000 °C :

$$CaO + 3C \rightarrow C_2Ca + CO.$$

Un emploi du carbure de calcium est la synthèse de l'acétylène par action de l'eau :

$$C_2Ca + 2H_2O \rightarrow HC \equiv CH + Ca (OH)_2.$$

Cette synthèse, autrefois très importante comme point de départ de nombreuses synthèses organiques, est actuellement peu utilisée en raison de la possibilité d'utiliser l'éthylène, dont la fabrication à partir du pétrole est beaucoup moins onéreuse.

Par action de l'azote vers 800-850 °C, le carbure de calcium est transformé en **cyanamide calcique**, qui est un excellent engrais azoté, car elle libère de l'ammoniac sous l'action de l'humidité du sol :

$$C_2Ca + N_2 \rightarrow CN_2Ca + C$$
$$CN_2Ca + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3.$$

Strontium

C'est un élément peu abondant dans la nature. L'écorce terrestre en renferme 0,02 à 0,03 %. Ses principaux minerais sont la *célestine* (*sulfate de strontium* $SrSO_4$) et la *strontianite* (*carbonate de strontium* $SrCO_3$), découverte à Strontian en Écosse.

Le strontium est un métal dur, malléable, ductile, blanc argenté dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du calcium et celles du baryum.

Le métal pur peut être obtenu par électrolyse du chlorure fondu, mais de préférence par réduction de l'oxyde à haute température, en présence de silicium :

$$3SrO + Si \rightarrow 2Sr + SrSiO_3.$$

L'**oxyde de strontium** est obtenu par décomposition thermique du carbonate; il réagit sur l'eau en donnant la strontiane :

$$SrO + H_2O \rightarrow Sr\,(OH)_2$$

qui est une base forte donnant un octahydrate. En plus de l'oxyde SrO, le strontium forme un **bioxyde** SrO_2 très instable.

Le **nitrate de strontium** est utilisé en pyrotechnie pour les feux d'artifice, les fusées et les balles traçantes, en raison de la coloration rouge de la flamme. On le prépare par action de l'acide nitrique sur le carbonate de strontium.

Parmi les usages récents du strontium, il faut citer la fabrication d'aimants permanents pour petits moteurs électriques, qui sont obtenus par frittage d'un mélange de carbonate de strontium humide et d'oxyde de fer. On peut citer enfin l'emploi de carbonate de strontium dans la fabrication des verres que l'on place devant les écrans des récepteurs de télévision pour éviter l'émission de rayons X.


A. Rizzi

◀ ***Fragments de* chaux vive, *ou* oxyde de calcium*; cette substance présente une grande affinité pour l'eau avec laquelle elle donne l'*hydroxyde de calcium *ou* chaux éteinte.**

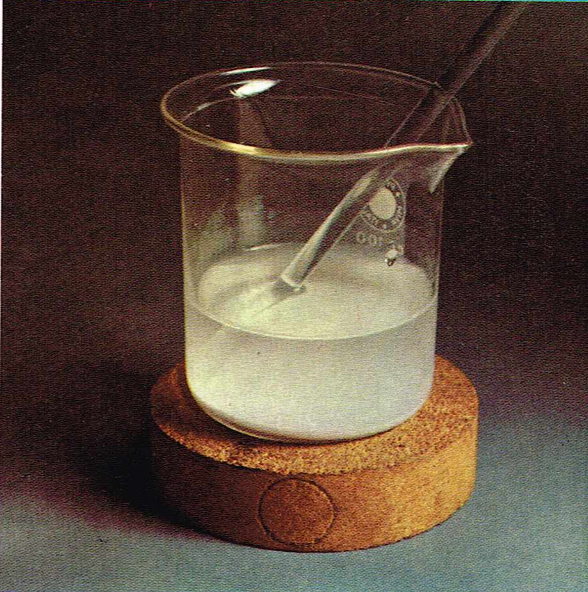




▼ ***Planche ancienne traitant de la chaux et de ses usages dans la construction, extraite du* Jardin de santé *publié en 1501 (Petit Palais, Paris).***

Bulloz

Eléments du groupe IIB			
Propriétés	**Zinc**	**Cadmium**	**Mercure**
Numéro atomique	30	48	80
Masse atomique	65,38	112,41	200,61
Rayon atomique (en Å)	1,33	1,49	1,50
Configuration électronique	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
Densité	7,14	8,64	13,546
Point de fusion (en °C)	419,4	320,9	– 38,84
Point d'ébullition (en °C)	907	767,3	357



A. Rizzi

▲ A gauche, tableau des propriétés des éléments du groupe IIB. A droite, un précipité de sulfate de baryum : ce sel peu soluble est utilisé pour le dosage gravimétrique de l'acide sulfurique ; il est aussi employé comme milieu contrastant lors des radiographies de l'estomac et de l'intestin.

Le strontium, à l'encontre du baryum, n'est pas toxique pour l'organisme. Cependant ses isotopes artificiels, le ^{89}Sr et le ^{90}Sr, sont très dangereux, car ils pénètrent dans les os, comme le strontium naturel, où ils peuvent prendre la place du calcium et provoquer un cancer. Ces isotopes se trouvent dans les produits de fission de l'uranium.

Baryum

C'est le plus lourd des métaux alcalino-terreux ; son nom vient du grec *barus* (lourd). Il est moyennement répandu dans la nature (0,4 à 0,5 % de l'écorce terrestre). Ses principaux minerais sont la *barytine* ($BaSO_4$) et la *witherite* ($BaCO_3$).

Le baryum métallique est obtenu par réduction sous vide de l'oxyde par l'aluminium ou le silicium à haute température :

$$4BaO + Si \rightarrow 2BaO \cdot SiO_2 + 2Ba$$
$$4BaO + 2Al \rightarrow BaO \cdot Al_2O_3 + 3Ba.$$

C'est un métal blanc argenté, malléable, extrudable et usinable dont on peut faire des plaques, des barres et des fils ; sa densité est élevée (3,6 à 20 °C) ; il fond à 710 °C et bout à 1 696 °C. Le baryum et ses composés donnent dans la flamme une coloration verte.

Le baryum réagit directement avec l'eau, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le phosphore, le soufre et l'ammoniac. Sa grande réactivité avec les gaz, et en particulier avec les gaz de l'air, en fait un agent de dégazage des tubes à vide (« getter »).

Il devient gris à l'air, puis noir avec formation de BaO. A l'*oxyde de baryum,* BaO, correspond l'*hydroxyde de baryum,* $Ba(OH)_2$, base forte peu soluble dans l'eau (eau de baryte). Si l'air est humide, le baryum peut s'enflammer spontanément. Il forme un hydrure lorsqu'on le chauffe dans l'hydrogène à 200 °C. Cet *hydrure de baryum,* BaH_2, est un solide qui est aisément décomposable par l'eau et les acides.

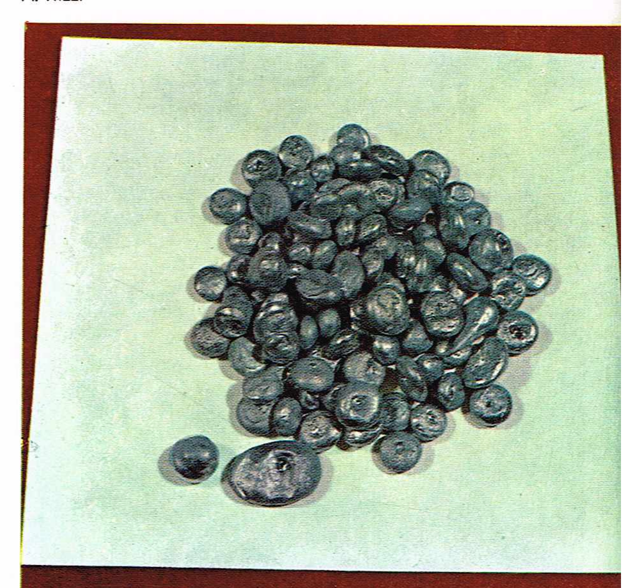
Comme le calcium, le baryum peut réduire les oxydes métalliques mais il n'est pas utilisé en raison de son prix trop élevé.

Le baryum forme des composés analogues à ceux du calcium. Parmi ceux-ci, le **carbonate de baryum** a une grande importance pour précipiter les sulfates que l'on doit éliminer dans certains procédés industriels.

Par ailleurs, le **sulfate de baryum,** $BaSO_4$, est utilisé pour le dosage gravimétrique de l'acide sulfurique :

$$H_2SO_4 + BaCO_3 \rightarrow BaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Le sulfate de baryum, préparé par double décomposition de différents sels de baryum avec des sulfates solubles, est une poudre blanche utilisée comme charge dans le papier, le cuir et certains articles en caoutchouc. Le sulfate de baryum est aussi utilisé comme milieu opaque contrastant dans les radiographies aux rayons X de l'estomac et de l'intestin.



Castano - Cavallari

▶ Grenaille de zinc métallique obtenue par resolidification du métal en fusion.

Le **nitrate de baryum,** $Ba(NO_3)_2$, est préparé par action de l'acide nitrique sur le carbonate de baryum. Il est utilisé en pyrotechnie.

Le **peroxyde de baryum,** BaO_2, peut être obtenu par chauffage sous courant d'oxygène de l'oxyde BaO entre 400 et 600 °C :

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2.$$

La réaction est réversible, et, vers 800 °C, le peroxyde se décompose en libérant de l'oxygène. Le peroxyde de baryum a été utilisé autrefois pour la synthèse industrielle de l'eau oxygénée :

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2.$$

Radium

Le radium a été découvert en 1898 par Pierre et Marie Curie dans un minerai radio-actif, la *pechblende.* Il accompagne l'uranium dans ses minerais et résulte de la désintégration de ce dernier. Ses composés étant le plus souvent solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les eaux souterraines, et le radium est ainsi assez disséminé dans l'écorce terrestre.

L'extraction du radium des minerais d'uranium est assez complexe. Elle comporte d'abord un traitement acide qui transforme les alcalino-terreux en sulfates, puis un traitement au carbonate pour convertir les sels de radium et de baryum en carbonates. Un traitement à

l'acide chlorhydrique élimine le plomb et la silice. On répète plusieurs fois ce traitement, et, finalement, les carbonates de Ba et de Ra sont transformés en bromures que l'on sépare par cristallisation fractionnée.

Les propriétés chimiques du radium sont celles des alcalino-terreux. Son utilisation en médecine pour le traitement des tumeurs a nettement diminué depuis l'utilisation du cobalt 60.

Groupe IIB

Les éléments du groupe IIB, le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg), ont les caractéristiques des métaux, et le zinc et le mercure ont des applications importantes.

Zinc

Le zinc n'est pas un élément rare; son principal minerai est la *blende* qui est un *sulfure de zinc*, ZnS (cubique); la *wurtzite*, forme hexagonale du sulfure, est moins courante. On peut citer aussi le *carbonate de zinc*, $ZnCO_3$, ou smithsonite, et les silicates.

La métallurgie du zinc comporte d'abord le grillage de la blende :

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

puis l'oxyde de zinc est réduit par de l'oxyde de carbone; en fait on opère en présence de charbon à 950-1 000 °C :

$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2.$$

On purifie enfin le zinc par distillation. L'impureté la plus importante est le cadmium. On peut obtenir du zinc très pur par électrolyse d'une solution faiblement acide de sulfate de zinc. La poudre de zinc est obtenue en refroidissant rapidement des vapeurs de zinc.

Le zinc est un métal blanc bleuté qui fond à 419,4 °C et bout à 907 °C; sa densité à 20 °C est 7,14. A la température ambiante, l'air sec n'attaque pas le zinc, mais l'air humide le transforme en surface en carbonate basique hydraté qui le protège de toute attaque ultérieure. On l'utilise pour la protection du fer (galvanisation, electroplating, etc.) contre la corrosion.

Le composé le plus important du zinc est certainement l'**oxyde de zinc**, ZnO, qui peut être obtenu directement à partir des minerais de zinc ou à partir du métal. Son utilisation la plus importante est comme pigment blanc (il absorbe les rayons ultraviolets beaucoup plus intensément que les autres pigments blancs). Il est donc utilisé dans les peintures et les céramiques. Il trouve aussi un débouché important comme charge renforçante et activateur de vulcanisation dans les caoutchoucs naturels et synthétiques. Il est enfin utilisé en cosmétologie et en médecine.

L'**hydroxyde de zinc**, $Zn(OH)_2$, est un composé amphotère :

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-.$$

En présence d'un acide, on observe la formation d'ions Zn^{2+} alors qu'en présence de base il se forme des zincates solubles. La formation de zincates explique l'action de la soude sur le zinc avec formation d'hydrogène. Au-dessus de 39 °C, l'hydroxyde de zinc se décompose :

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O.$$

Le **chlorure de zinc**, $ZnCl_2$, s'hydrolyse facilement et donne des complexes en milieu acide (il se forme l'ion $ZnCl^-_4$). On l'utilise comme flux décapant dans la soudure et dans les batteries sèches. Le chlorure de zinc anhydre est utilisé en chimie organique dans certaines réactions.

Le **sulfate de zinc**, $ZnSO_4$, est obtenu en traitant la blende par l'acide sulfurique. Il est utilisé dans la préparation des fils de rayonne de viscose, comme pigment blanc à l'état de lithopone (coprécipitat de $ZnSO_4$ + BaS), dans l'agriculture, etc.

Le **sulfure de zinc**, ZnS, est obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de zinc :

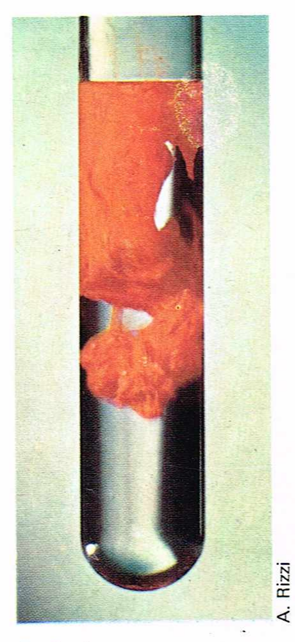
$$ZnCl_2 + H_2S \rightarrow ZnS + 2HCl.$$

Le sulfure de zinc peut être luminescent à la suite d'un traitement thermique qui crée des défauts dans son réseau cristallin. Il est utilisé dans les peintures luminescentes.

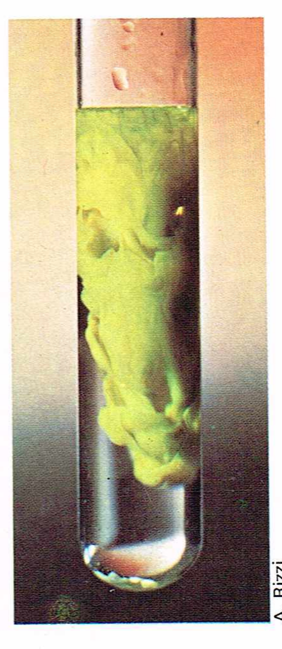


C. Bevilacqua

▲ ***Des gouttelettes de mercure** natif : liquide à la température ordinaire, le mercure est le plus volatil de tous les métaux (il bout à 357 °C).*



A. Rizzi



A. Rizzi

◀ ***Précipités d'iodure mercurique (à gauche) et d'iodure mercureux (à droite). Les différentes colorations des composés contenant du mercure dépendent des divers degrés d'oxydation.***

Cadmium

Le cadmium est presque en totalité produit industriellement au cours du raffinage du zinc. Ses propriétés physiques sont très voisines de celles du zinc. Il résiste à la corrosion atmosphérique et, comme le zinc, on l'utilise pour la protection des métaux ferreux; une couche de placage électrolytique plus faible que celle qui est nécessaire avec le zinc conduit au même résultat. On l'utilise dans les batteries cadmium-nickel et certains alliages.

Le composé le plus important du cadmium est le **sulfure de cadmium**, CdS, peu soluble dans les acides, et utilisé comme pigment jaune et pour certaines applications en électronique.

Le **sulfate de cadmium**, $CdSO_4 \cdot 8H_2O$, entre dans la constitution de l'élément Weston (pile utilisée comme étalon de force électromotrice).

Mercure

Le mercure est le plus volatil des métaux; il bout à 357° C et se solidifie à — 38,84 °C. C'est un métal rare que l'on rencontre parfois à l'état natif, mais dont la source principale est le sulfure (ou *cinabre*). Cet élément était connu des anciens Chinois et Hindous; on en a trouvé dans des tombeaux égyptiens datant de 1500 avant J.-C. Il tire son nom de la planète Mercure et son symbole Hg vient du mot latin *hydrargyrum;* on l'appelait autrefois vif-argent.

▶ *Page ci-contre, en haut, tableau des propriétés des éléments du* **groupe IIIA.**

▶ *Page ci-contre, en bas, salle de contrôle et atelier pour la production des terres rares ou lanthanides, (usine de Vaugouin La Rochelle).*

▼ *Le* mercure *est un bon conducteur de l'électricité; on l'utilise dans les interrupteurs des thermostats, où il constitue un contact électrique mobile.*

Extrait du cinabre, il est préparé par simple chauffage à l'air :

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2.$$

Le mercure formé est entraîné par le SO_2 et l'air en excès; les vapeurs passent dans l'eau froide où le métal se condense. Ce métal impur est ensuite débarrassé de ses impuretés par traitement à l'acide et finalement distillé. On contrôle sa pureté en comparant le potentiel électrochimique du métal à celui d'un échantillon-étalon.

Le mercure est un métal gris clair, brillant, liquide à la température ordinaire. Sa densité à l'état liquide, à 20 °C, est 13,546; c'est un bon conducteur de l'électricité qui joue un rôle important en électrochimie (polarographie, piles-étalons, électrodes au chlorure mercureux ou calomel). Les lampes à vapeur de mercure émettent une lumière riche en rayons ultraviolets.

Métal peu réactif, il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire. Par contre, il réagit à chaud avec l'oxygène et le soufre. Seuls les acides oxydants, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, l'attaquent à chaud.

Quelques métaux se dissolvent dans le mercure, les uns de façon extrêmement vive, d'autres avec absorption de chaleur, en formant un amalgame. Certains d'entre eux sont utilisés dans les réactions chimiques **(amalgame de sodium)**, d'autres pour les soins dentaires **(amalgame d'argent)**, d'autres encore pour la fabrication d'électrodes **(amalgame de cadmium)**. Les composés du mercure sont les composés mercureux qui ne correspondent pas à l'ion Hg^+ mais à l'ion biatomique $[Hg—Hg]^{++}$, et les composés mercuriques correspondant à Hg^{++}.

Parmi les *composés mercureux,* le plus important est le **chlorure mercureux,** Hg_2Cl_2, ou **calomel,** insoluble dans l'eau et utilisé en médecine.

Le **sulfate mercureux,** Hg_2SO_4, est utilisé comme catalyseur en chimie organique.

Parmi les *sels mercuriques,* le **chlorure mercurique,** $HgCl_2$, ou **sublimé corrosif,** qui s'obtient à partir du sulfate :

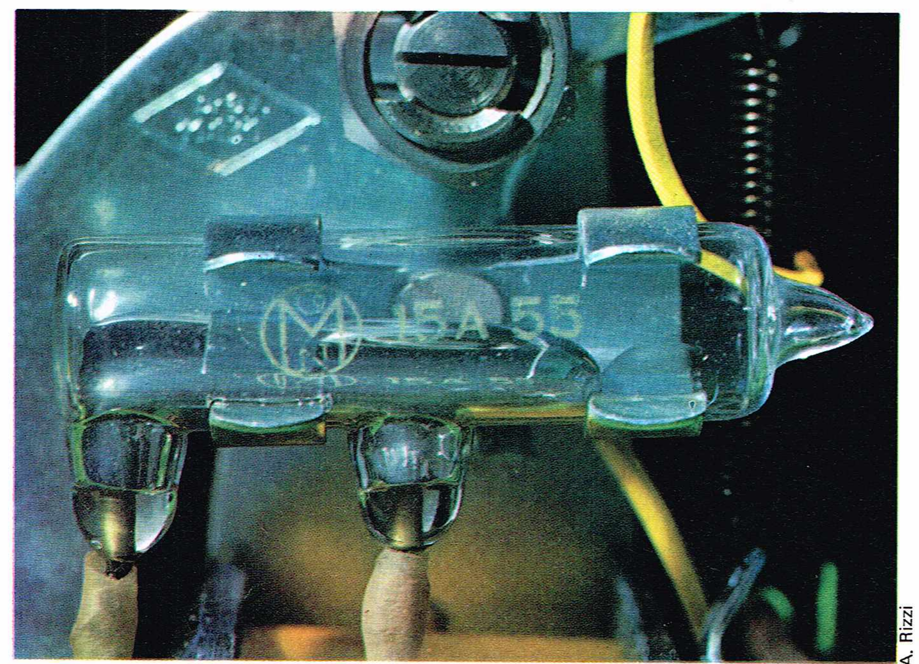
$$HgSO_4 + 2NaCl \xrightarrow{300\ °C} HgCl_2 + Na_2SO_4,$$

est un désinfectant énergique.

L'**iodure de mercure,** HgI_2, jaune sous sa forme orthorhombique, se dissout dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium. L'**iodomercurate de potassium** obtenu est le **réactif de Nessler,** utilisé pour mettre en évidence des traces d'ammoniac dans l'eau.

Le **fulminate de mercure,** $Hg(CNO)_2$, est utilisé comme détonateur dans les explosifs.

La plupart des composés du mercure sont toxiques. En agriculture, les composés organiques du mercure *(organomercuriels)* sont utilisés comme fongicides et comme herbicides.



A. Rizzi

Propriétés	Scandium	Yttrium	Lanthane
Numéro atomique	21	39	57
Masse atomique	44,97	88,92	138,92
Rayon atomique (en Å)	1,44	1,61	1,69
Configuration électron.	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$
Densité	3	4,47	6,2
Point de fusion (en °C)	1539	1509	920
Point d'ébullition (en °C)	2730	2927	3470

Propriétés			Actinium
Numéro atomique			89
Masse atomique			(227)
Rayon atomique (en Å)			–
Configuration électron.			$6d^17s^2$
Densité			–
Point de fusion (en °C)			1050
Point d'ébullition (en °C)			–

Groupe IIIA

Ce groupe renferme les éléments scandium (Sc), yttrium (Y) et lanthane (La), et un élément, l'actinium (Ac), qui prend naissance dans les désintégrations radioactives naturelles. Le lanthane et l'actinium ont dans le groupe IIIA une situation particulière. Le lanthane est le chef de file d'une famille de métaux, les **terres rares,** que l'on désigne maintenant sous le nom de **lanthanides.** L'actinium est le premier d'une autre famille de métaux, les **actinides,** à partir du numéro atomique 89, et qui comprend les *transuraniens.*

Scandium et yttrium

Ce sont des métaux très rares découverts au siècle dernier. On les obtient à l'état libre par électrolyse de leurs chlorures $ScCl_3$ et YCl_3 à l'état fondu. Ils ont des propriétés chimiques assez similaires à celles des alcalino-terreux. La basicité de leurs hydroxydes augmente du scandium à l'yttrium, lequel fournit une base relativement forte. Ces éléments donnent des sels parmi lesquels les carbonates, stables, et les oxalates, peu solubles, utilisés pour l'analyse quantitative de ces éléments. L'**oxyde d'yttrium,** Y_2O_3, est utilisé dans la céramique.

Lanthanides

Le groupe des lanthanides comprend 15 éléments dont les numéros atomiques vont de 57 à 71 et dont les pro-

Eléments du groupe IIIA

Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutétium
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
140,13	140,92	144,27	(147)	150,43	152,2	156,9	159,2	162,46	164,94	167,2	169,4	173,04	174,99
1,64	1,64	1,64	–	1,66	1,85	1,61	1,59	1,59	1,58	1,57	1,56	1,70	1,55
$4f^2 5d^0 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
6,67	6,77	7,00	–	7,54	5,26	7,89	8,27	8,54	8,80	9,05	9,33	6,98	9,84
795	932	1024	(1027)	1072	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
3468	3127	3027	–	1900	1439	3000	2800	2600	2600	2900	1727	1427	3327

Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendélév.	Nobélium	Lawrencium
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
232,04	(231)	238,04	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^5 6d^0 7s^2$	$5f^6 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	–	–	–	–	–	–	–
11,7	15,4	19,07	19,50	–	11,7	–	–	–	–	–	–	–	–
1750	(1230)	1132	637	640	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3850	–	3818	–	3235	–	–	–	–	–	–	–	–	–

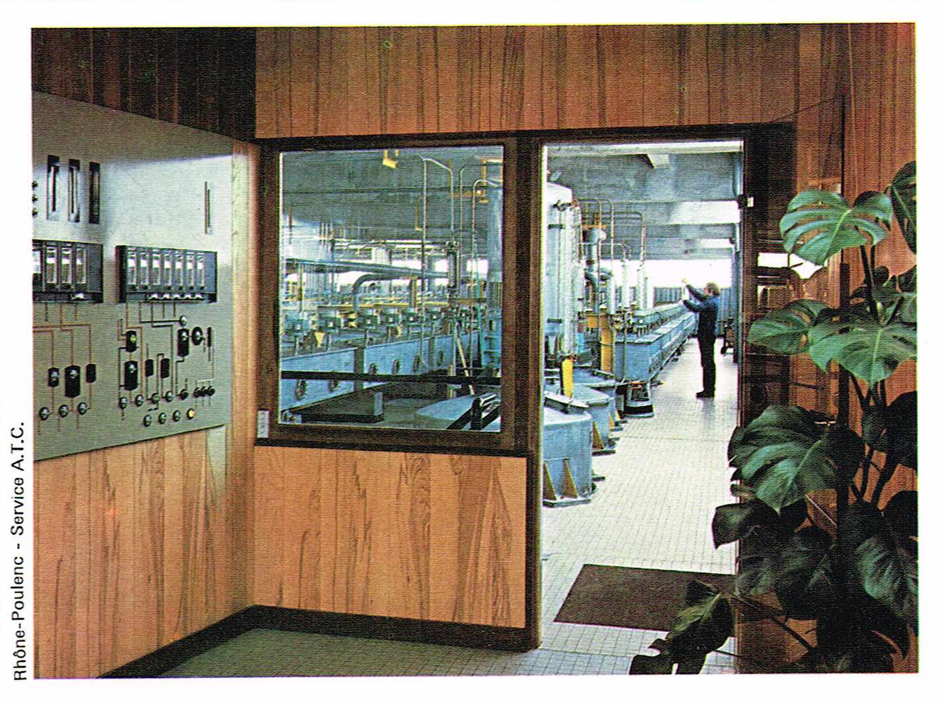
priétés physiques et chimiques sont assez voisines. Outre le **lanthane**, il s'agit des 14 éléments suivants dans lesquels les 14 électrons 4 *f* sont successivement ajoutés à la configuration du lanthane.

Les lanthanides ne sont pas des éléments extrêmement rares. On en trouve des dépôts en Scandinavie, en Inde, en U.R.S.S. et aux États-Unis. La *monazite* et d'autres minerais renferment les lanthanides au degré d'oxydation + 3. Le **thulium**, qui est dans la lithosphère le moins abondant des lanthanides, y est cependant aussi commun que le bismuth.

Le **prométhium** ($_{61}Pm$) n'existe pas dans la nature mais peut être obtenu artificiellement par des méthodes radio-actives.

Les propriétés chimiques des lanthanides varient légèrement avec la dimension de leurs ions. Une caractéristique de cette série d'éléments, connue sous le terme « contraction des lanthanides », est que leur rayon ionique diminue avec l'augmentation de leur masse atomique. Cela résulte du fait que, lorsque la charge nucléaire augmente, le remplissage progressif des électrons 4 *f* ne se fait pas dans les orbitales externes mais dans l'orbitale interne.

L'extraction des terres rares contenues dans la monazite est une opération complexe. Elle consiste dans un premier temps à traiter le minerai par l'acide sulfurique pour obtenir les sulfates de terres rares et le sulfate de thorium. Ce traitement libère en outre l'acide phosphorique des phosphates. On peut aussi chauffer le minerai


Rhône-Poulenc - Service A.T.C.

en présence de soude, et l'on obtient alors des hydroxydes de terres rares et de thorium ainsi que du phosphate de sodium.

Le **thorium** est séparé des terres rares par précipitations fractionnées, et les terres rares sont récupérées dans les filtrats en les précipitant à l'état de sulfate double de sodium et de terres rares. Ce sulfate double est ensuite transformé en hydroxyde. En ce qui concerne le **cérium**, on le sépare des autres terres rares en l'oxydant à l'état cérique, tétravalent, et on le purifie par une suite de cristallisations, d'extractions par des solvants et par d'autres traitements. La séparation des terres rares contenues dans le mélange débarrassé du cérium (appelé *didymium*) se fait par échange d'ions ou extraction aux solvants. On produit ainsi avec une pureté dépassant 99,9 % tous les oxydes de terres rares.

Les lanthanides sont des métaux d'aspect gris argenté. Mis à part l'europium et l'ytterbium, très réactifs, ils ne s'oxydent pas à l'air. Leur dureté augmente rapidement avec leur masse atomique, mais l'europium et l'ytterbium sont des métaux mous comme le sodium. La densité des lanthanides varie de 6,2 pour le lanthane à 9,8 pour le lutétium. Les températures de fusion varient de 795 °C (cérium) à 1 652 °C (lutétium), et les points d'ébullition de 1 427 à 3 470 °C.

Les lanthanides forment tous des ions au degré d'oxydation + 3. Cependant, le cérium présente l'état d'oxydation + 4, et l'europium, l'ytterbium et le samarium le degré d'oxydation + 2. Parmi les principaux dérivés des lanthanides (Ln), il faut citer les **chlorures** $LnCl_3$, les **hydroxydes** $Ln(OH)_3$, les **oxydes** Ln_2O_3 donnant avec d'autres oxydes des composés définis (par exemple avec Fe_2O_3 des **ferrites**), et les **carbonates** $Ln_2(CO_3)_3$.

Parmi les usages industriels des lanthanides, on citera les catalyseurs de cracking, le polissage du verre optique, les pierres à briquet (ferro-cérium), la coloration de certains verres par les oxydes (oxyde de cérium, par exemple).

Actinides

La série qui commence avec l'actinium (Ac, élément de numéro atomique 89) comprend le thorium (Th), le protactinium (Pa) et l'uranium (U), et se termine par les éléments transuraniens (du 93ᵉ au 103ᵉ élément).

Les actinides sont analogues aux lanthanides dans le fait que les électrons entrants se placent dans les orbitales internes plutôt que dans les orbitales externes. Ces éléments ont pour cela des propriétés très similaires à celles des lanthanides. Il existe cependant des différences importantes entre ces deux séries. Ces différences résultent essentiellement des énergies de liaisons plus faibles et d'une protection moins efficace par les électrons 5 *f* comparée à celle des orbitales 4 *f*. Dans les éléments précédents, les lanthanides, les orbitales 4 *f* ont des énergies assez élevées et s'étendent dans l'espace au-delà des orbitales 5 *s* et 5 *p*, mais, après le cérium, ces orbitales deviennent des orbitales internes de faible énergie. Comme orbitales internes, elles ne sont pas accessibles pour créer des liaisons chimiques, et les complexes ou les éléments covalents des lanthanides n'utilisent pratiquement pas leurs orbitales 4 *f*. Il en est de même pour les actinides, mais ici, les orbitales 5 *f* ont dans l'espace une extension au-delà des orbitales 6 *s* et 6 *p* plus importante que les 4 *f* par rapport aux 5 *s* et 5 *p*. Sur le plan chimique, les actinides ont une tendance à former des complexes plus nombreux que les lanthanides dont les composés sont surtout ioniques.

Comme chez les lanthanides, le rayon ionique des actinides diminue à mesure que la masse atomique augmente, et le meilleur moyen de réaliser la séparation des actinides est, comme pour les lanthanides, l'emploi des résines échangeuses d'ions. Par rapport aux lanthanides, on trouve plus fréquemment un degré d'oxydation différent de + 3, et en effet, on observe parfois le degré d'oxydation + 4 et même + 6. Mis à part l'uranium, le thorium et le plutonium, dont l'importance pratique est grande, les autres éléments de la série ont surtout une importance théorique. Les éléments transuraniens n'existent pas dans la nature mais ont été découverts et produits dans des réactions nucléaires.

L'**actinium** est un élément radio-actif naturel qui provient de la désintégration de l'uranium 235. Très similaire au lanthane, il forme des composés analogues incolores. Les seuls dérivés connus correspondent au degré d'oxydation + 3 (halogénures, oxydes, sulfures).

Le **thorium** se trouve principalement dans le minerai appelé monazite qui est un phosphate complexe de thorium, d'uranium, de cérium et de lanthanides. On peut l'obtenir pur par décomposition thermique de son iodure ThI_4. Il est similaire au platine, mou et ductile, mais durcit lorsqu'il est travaillé à froid. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'eau régale. A froid, il réagit facilement avec les halogènes, le soufre, l'azote et le carbone. C'est un élément radio-actif. A l'état métallique, c'est un réducteur énergique. Il existe dans ses composés presque exclusivement au degré d'oxydation + 4. L'oxyde ThO_2 et le sulfure sont très réfractaires.

L'**oxyde de thorium** a eu une grande importance pratique aux temps de l'éclairage par le gaz pour la fabrication des manchons pour becs à gaz qui étaient imprégnés de nitrate de thorium. La thorine, ThO_2, obtenue par action d'une base sur un sel fondu et chauffage de l'hydrate obtenu, est utilisée comme catalyseur. Le thorium peut être une source d'uranium 233 radio-actif et fossile :

$$^{232}_{90}Th \xrightarrow{n,\gamma} {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta} {}^{233}_{91}Pa \rightarrow {}^{233}_{92}U.$$

Le **protactinium** est un élément très rare dans la nature. Il est radio-actif et provient de la désintégration de $^{238}_{92}U$. Ses propriétés chimiques n'ont été étudiées que récemment. Son principal degré d'oxydation est + 5. Il donne des pentahalogénures $PaCl_5$et PaI_5 qui, en se dissociant à haute température, fournissent le métal. Il présente aussi le degré d'oxydation + 4 (PaO_2 et PaF_4).

L'**uranium** est le plus important des actinides. Sa découverte en 1781 alors que la planète Uranus avait été découverte deux ans plus tôt lui valut le nom qu'il porte. C'est sur cet élément que Becquerel découvrit la radio-activité en 1896.

L'uranium naturel comporte trois isotopes, mais ^{238}U est de beaucoup le plus abondant (99,28 %) ; viennent ensuite ^{235}U (0,71 %) et ^{234}U (0,006 %). Assez répandu dans l'écorce terrestre, il est cependant difficile de le trouver à des concentrations exploitables. Ses principaux minerais sont la *pechblende* qui contient l'*oxyde* U_3O_8, la *carnotite (vanadate)*, la *coffinite (silicate)* et l'*autunite (phosphate)*.

Trois isotopes sont importants pour les piles atomiques et les explosifs nucléaires : il s'agit de ^{238}U, ^{235}U et ^{233}U. Ce dernier ne se trouve pas dans l'uranium naturel puisque sa période de demi-désintégration est trop courte. L'uranium est utilisable en tant que combustible nucléaire, car l'isotope ^{235}U, bombardé par les neutrons lents, subit un phénomène de fission. Ses atomes se scindent en deux ou plusieurs fractions appelées *produits de fission*, avec libération de deux ou trois neutrons engagés dans la réaction. Cette fission se présente sous forme d'une réaction en chaîne qui peut être contrôlée. Une partie de l'uranium se transforme en énergie thermique. Parmi les neutrons formés au cours de cette réaction se trouve un nombre de neutrons rapides suffisant pour rendre possible la transmutation de ^{238}U, qui n'est pas fissile, en plutonium (Pu). Celui-ci peut à son tour être utilisé comme combustible nucléaire. Pour obtenir des combustibles nucléaires dans des réacteurs plus simples que ceux qui utilisent l'uranium naturel, on enrichit celui-ci en ^{235}U. Parmi les moyens d'enrichir l'uranium naturel 235, le plus utilisé est la diffusion gazeuse. L'uranium légèrement enrichi en ^{235}U (quelques %) est fréquemment utilisé dans les réacteurs nucléaires pour la production d'électricité. Le troisième isotope ^{233}U est produit en irradiant du thorium par les neutrons.

L'uranium est un métal blanc argenté ductile et malléable, similaire d'aspect à l'acier. Sa densité est 19,1 ; il conduit relativement peu l'électricité.

On obtient l'uranium métallique en traitant la pechblende par l'acide nitrique, en calcinant en oxyde le nitrate obtenu et en réduisant l'oxyde par le carbone, l'aluminium ou le calcium. Industriellement, on réduit par le calcium le tétrafluorure :

$$UF_4 + 2Ca \rightarrow U + 2CaF_2$$

que l'on obtient par action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde :



A. Rizzi

◀ *Paillettes d'acide borique : cette substance est utilisée dans diverses industries comme celle de la céramique, dans l'analyse chimique, et comme antiseptique.*

$UO_2 + 4HF \rightarrow UF_4 + 2H_2O$.

L'uranium présente des états d'oxydation + 3, + 4, + 6, et finalement l'état d'oxydation de l'ion uranile UO_2^{2+}. On signalera les **oxydes** UO_2, U_3O_8, UO_3 et deux espèces de sels, les **uranates** correspondant à l'anion ($U_2O_7^{--}$) et les **sels d'uranyle** correspondant au cation (UO_2^{2+}). Les uranates sont jaunes et insolubles dans l'eau. Le **nitrate d'uranyle,** $UO_2(NO_3)_2$, le **phosphate** et l'**acétate,** tous de couleur jaune, sont employés en chimie analytique.

Il faut citer aussi les **carbures d'uranium** : le **monocarbure** UC, le **dicarbure** UC_2 et le **sesquicarbure** U_2C_3. Les deux premiers sont obtenus par action directe du carbone sur l'uranium fondu ou par action de l'oxyde de carbone sur le métal à haute température. Le sesquicarbure est obtenu par chauffage d'un mélange de UC et UC_2.

L'uranium réagit directement avec l'azote en donnant des **nitrures** UN, U_2N_3 et UN_2. Vers 300 °C, l'uranium réagit avec l'hydrogène et donne un **hydrure** UH_3. Parmi les halogénures d'uranium, le plus important est l'**hexafluorure** UF_6. Ce composé a une forte tension de vapeur à la température ordinaire, et c'est la raison pour laquelle on l'utilise dans le procédé de diffusion gazeuse pour la séparation des isotopes 238 et 235 de l'uranium.

Les éléments transuraniens

Tous les éléments de nombre atomique supérieur à 92 (uranium) ont des durées de demi-désintégration trop courtes pour avoir subsisté dans l'écorce terrestre depuis leur formation. On les a découverts et on les produit par réactions nucléaires. Ce sont : le **neptunium** (Np), le **plutonium** (Pu), l'**américium** (Am), le **curium** (Cm), le **berkélium** (Bk), le **californium** (Cf), l'**einsteinium** (Es), le **fermium** (Fm), le **mendélévium** (Md), le **nobélium** (No), le **lawrencium** (Lr), le **rutherfordium** (Rf), le **hahnium** (Ha) ou **nielsborium** (Ns).

Parmi ces éléments artificiels, le seul qui ait une importance pratique est le plutonium (Pu). Son isotope 239 est fissile et a une période relativement brève (24 000 ans). On l'obtient par réaction nucléaire, et il peut subir une fission comme l'uranium 235. Il est utilisé comme matériau fissile, en particulier pour les armes atomiques. Il est assez difficile à isoler des barres d'uranium enrichi des piles atomiques, mais l'importance de cet élément justifie des méthodes complexes et coûteuses.

Les états d'oxydation du plutonium sont, dans l'ordre de stabilité croissante, + 4, + 3 et + 6. Les sels sont généralement colorés. On connaît le carbure, le nitrure, le siliciure et le sulfure. Les composés du plutonium ont des propriétés généralement voisines de celles des composés correspondants de l'uranium.

En raison de leur haut pouvoir d'émission de particules α, et du fait qu'ils sont absorbés par la moelle des os, le plutonium et les autres transuraniens sont des poisons radiologiques qui doivent être manipulés avec des équipements spéciaux.

Groupe IIIB

Ce groupe est constitué par les éléments suivants : le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et le thallium (Tl).

Tous ces éléments ont 3 électrons dans leur couche externe et sont trivalents. Ils peuvent s'ioniser (sauf le bore) en formant l'ion M^{3+}.

Les 2 éléments les plus répandus sont le bore et l'aluminium. Le premier présente des analogies avec le silicium, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par des propriétés non métalliques; son oxyde a des propriétés acides faibles, mais nettes, tandis que l'aluminium a des caractères métalliques, comme les autres éléments du groupe.

Bore

Les minerais de bore sont assez répandus dans la nature. On mentionnera les *borosilicates,* le *borax* (*borate de sodium* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), l'*acide borique* H_3BO_3, la *boracite (borate de magnésium),* etc.

On peut obtenir le bore soit à partir du borax extrait directement, soit à partir du borax résultant du traitement d'un minerai par le carbonate de sodium à ébullition.

Le borax traité par H_2SO_4 conduit à l'acide borique :
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$,
ensuite, on déshydrate l'acide borique par chauffage pour obtenir l'anhydride :

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O.$$

La réduction de l'oxyde ne peut pas se faire par le carbone, car il se forme dans ce cas le carbure de bore B_4C. On opère la réduction par le sodium :

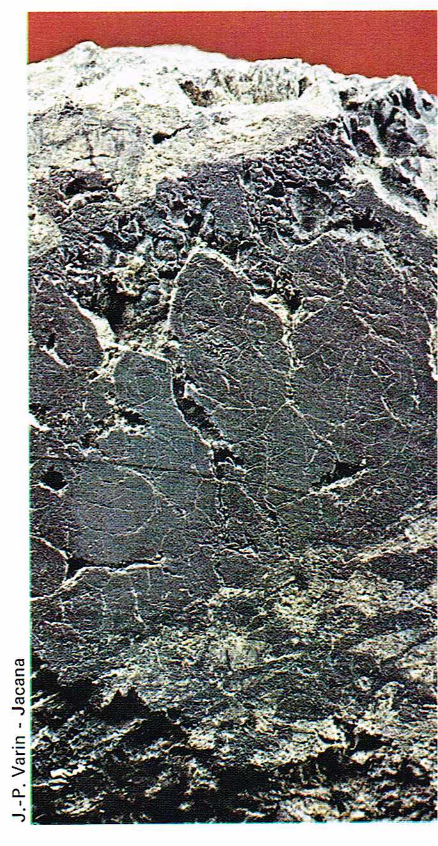
$$B_2O_3 + 6Na \rightarrow 2B + 3Na_2O$$

ou par le magnésium :

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO.$$

On peut encore obtenir le bore par réduction de son bromure BBr_3 par l'hydrogène à 1 000 °C. On obtient alors du bore cristallin très pur.

▼ *Le minerai de* **pechblende** *contient de l'uranium, dont deux isotopes naturels,* ^{238}**U** *et* ^{235}**U**, *qui sont utilisés dans les piles atomiques et les explosifs nucléaires.*



J.-P. Varin - Jacana

Eléments du groupe IIIB

Propriétés	Bore	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Numéro atomique	5	13	31	49	81
Masse atomique	10,82	26,98	69,72	114,76	204,39
Rayon atomique (en Å)	0,80	1,248	1,245	1,497	1,549
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^1$	$3s^2 2p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Densité	2,33	2,70	5,93	7,30	11,85
Point de fusion (en °C)	2300	660	29,8	156	302,5
Point d'ébullition (en °C)	2550	2600	2070	2300	1457

◀ *Tableau des propriétés des éléments du groupe IIIB.*

▶ *Les soufflards boracifères de Larderello (Toscane, Italie) ne sont pas seulement utilisés pour extraire l'acide borique contenu dans la vapeur d'eau, mais servent aussi de source de chaleur et d'électricité.*

La résistance électrique du bore diminue lorsque la température augmente. L'élément se combine facilement au fluor et au chlore. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme verte en donnant l'**anhydride borique,** B_2O_3. A plus haute température, il se combine à l'azote pour donner le **nitrure de bore,** BN, réfractaire.

Parmi les composés du bore, il faut citer tout particulièrement les *boranes* ou *hydrures de bore*. On peut obtenir ces hydrures par action de l'acide chlorhydrique sur les borures métalliques. On peut classer ces hydrures en deux groupes. Ceux dont la formule générale est BH_{n+4}, relativement stables, et les hydrures instables, de formule B_nH_{n+6}.

Le **borane,** BH_3, n'existe pas à l'état libre mais dans certains composés comme les borohydrures alcalins (**borohydrure de sodium,** $NaBH_4$, ou de **potassium,** KBH_4).

Le **diborane,** B_2H_6, est le plus important des hydrures de bore. On peut l'obtenir par action du borohydrure de sodium sur le trifluore de bore :

$$3Na\,(BH_4) + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3Na\,(BF_4).$$

Le **tétraborane,** B_4H_{10}, se prépare en traitant le borure de magnésium Mg_3B_2 par l'acide phosphorique aqueux. Le diborane est un composé instable très inflammable mais qui, chauffé avec précautions, peut se transformer en boranes supérieurs B_5H_{11} et $B_{10}H_{14}$. Ce dernier borane a été utilisé comme carburant pour les engins spatiaux. Les hydrures mixtes (borohydrures de sodium ou de potassium) sont utilisés comme réducteurs en chimie organique.

Parmi les halogénures, le *fluorure* BF_3 et le *chlorure* BCl_3 sont importants.

Le **fluorure de bore** est obtenu par action de HF sur B_2O_3 (HF étant obtenu par action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium) :

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

Le fluorure de bore est un gaz. C'est un accepteur d'électrons qui agit comme acide de Lewis (voir le chapitre « Transformation de la matière ») dans de nombreuses réactions. Il donne avec l'éther $(CH_3)_2O$ une combinaison stable : $(CH_3)_2O \rightarrow BF_3$, appelée *éthérate de fluorure de bore.*

La préparation du **chlorure de bore,** BCl_3, se fait par réaction du carbone et du chlore sur l'anhydride borique :

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO.$$

Parmi les autres composés du bore, les **organoboranes** sont des dérivés organiques présentant un certain intérêt en synthèse; leur formule générale est :

$$B\,(C_nH_{2n+1})_3.$$

Un autre composé important du bore est l'**acide borique,** H_3BO_3, que l'on obtient en traitant le borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ par l'acide sulfurique. C'est un solide qui se présente sous forme de poudre ou de cristaux. Par chauffage, il se transforme successivement en **acide métaborique,** HBO_2, et en **acide tétraborique,** $H_2B_4O_7$. L'acide borique en solution saturée est un antiseptique. On l'utilise aussi en céramique et dans d'autres industries, ainsi qu'en analyse chimique (perles de borax).

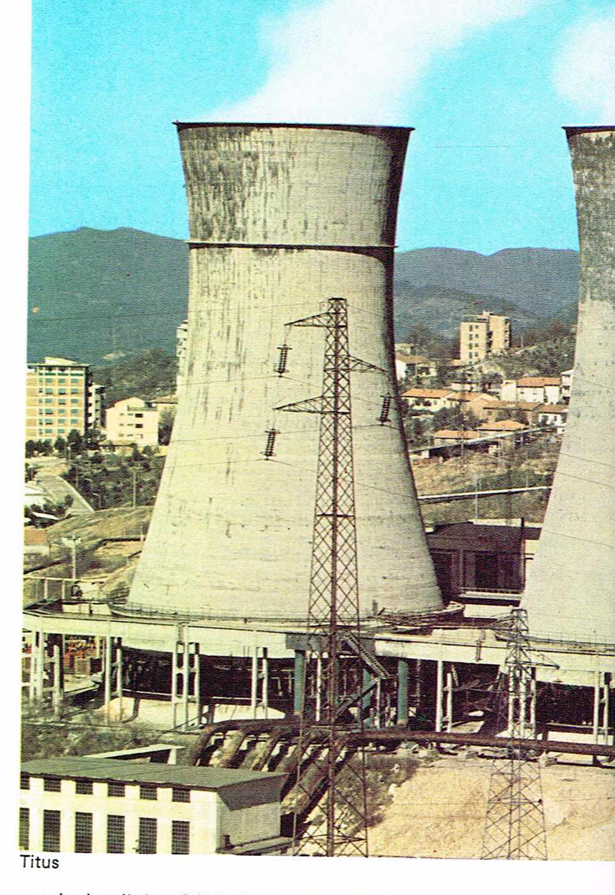
Le **perborate de sodium** est obtenu par action de l'eau oxygénée et de la soude sur une solution de borax. Il s'agit en fait, non d'un perborate de formule $NaBO_3$, mais d'un métaborate de sodium contenant de l'eau oxygénée de cristallisation, et de formule :

$$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$$

Ce composé, stable à la température ordinaire, libère facilement de l'oxygène par chauffage, et on l'utilise pour le blanchiment.

Aluminium

L'aluminium est un métal assez répandu dans la nature. C'est, dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre, le troisième élément après l'oxygène et le silicium (8,1 % en poids). On le trouve dans les roches éruptives, micas, feldspaths et autres silicates d'aluminium; dans les roches sédimentaires, sous forme de *bauxite* ($Al_2O_3 \cdot H_2O$, contenant de l'oxyde de fer Fe_2O_3 et de titane TiO_2) et de *latérites.* L'aluminium est extrait principalement de ces deux minerais qui en contiennent respectivement 32 à 40 % et 26,5 %. On trouve aussi l'aluminium sous forme d'oxydes dans les roches métamorphiques (corindon). On peut encore citer comme composés naturels de l'aluminium la *cryolithe,* ou *fluoro-aluminate de sodium* Na_3AlF_6, le *kaolin,* dont le constituant principal est la kaolinite $2SiO_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (les argiles sont des kaolins impurs), enfin, le *spinelle* Al_2O_3, MgO.


Titus

La métallurgie de l'aluminium est fondée sur l'électrolyse de l'alumine dans un milieu ionisant constitué par la cryolithe fondue. Le mélange est introduit dans une cuve de grande capacité dont les parois internes sont garnies de briques réfractaires. La cathode est constituée par des blocs d'anthracite, l'anode par des blocs en coke de pétrole (sous-produit du cracking du pétrole) qui plongent dans la masse fondue. L'aluminium pur s'accumule au pôle négatif au fond de la cuve et y est soutiré par une ouverture. La préparation de l'aluminium nécessite l'obtention d'alumine pure. Dans le *procédé Bayer,* on traite la bauxite par des solutions concentrées de soude sous pression. L'hydrate d'alumine $Al_2O_3 \cdot H_2O$ donne $NaAlO_2$, l'hydrate de fer $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ est déshydraté en Fe_2O_3. La silice et les silicates ne sont pas attaqués, de même que TiO_2 et les carbonates alcalino-terreux.

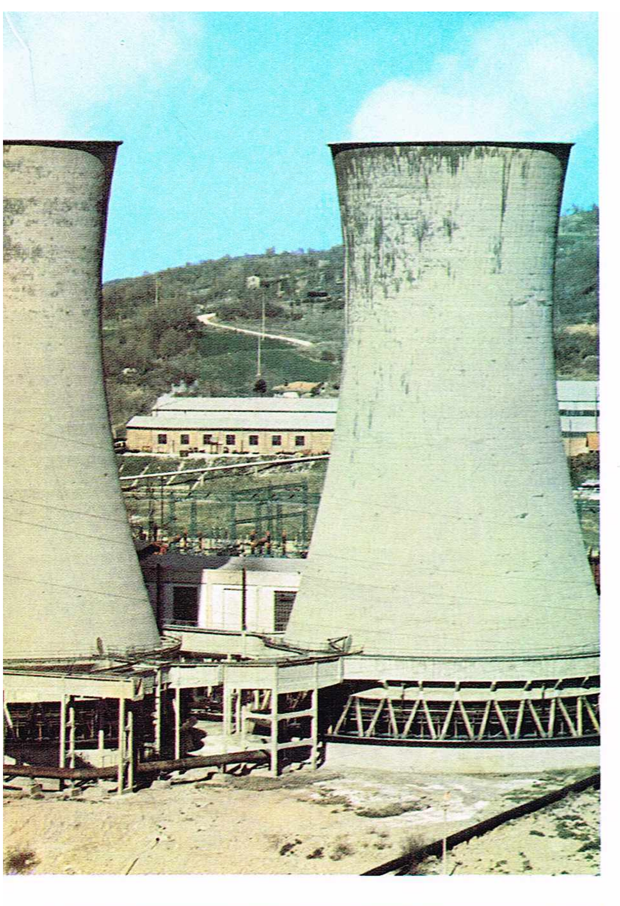
Une filtration et un lavage permettent de séparer une solution concentrée d'aluminate de sodium des « boues rouges » qui renferment Fe_2O_3, de la bauxite inattaquée, les silicates, TiO_2, et les alcalino-terreux. Ces boues rouges constituent un résidu sans application possible et dont il faut se débarrasser.

La solution d'aluminate est diluée et « ensemencée » par de l'alumine pure précipitée d'une opération précédente. Cette opération est le point essentiel du procédé Bayer; elle évite que l'hydrate ne précipite sous une forme gélatineuse difficile à laver et à manipuler; il se forme un hydrate cristallin plus facile à manipuler. Cet hydrate recueilli sur des filtres rotatifs est envoyé dans des fours où il est calciné à 1 400 °C pour fournir l'alumine anhydre.

L'alumine hydratée est utilisée pour la production de certains sels tels que le *sulfate d'aluminium* et pour la fabrication d'*alumine activée.* L'alumine anhydre, en plus de son utilisation principale dans la production de l'aluminium, est utilisée comme abrasif, réfractaire et dans les céramiques.

L'alumine activée obtenue en chauffant l'hydrate d'alumine de façon à en éliminer la quasi-totalité de l'eau est utilisée comme support de catalyseur dans l'industrie chimique. On peut utiliser l'alumine mélangée à de la silice; les silico-alumines sont aussi des catalyseurs importants, en particulier pour le cracking catalytique dans l'industrie du pétrole. L'alumine anhydre est aussi un agent de déshydratation. La réduction de l'alumine Al_2O_3 par le carbone ne conduit pas, comme dans la métallurgie du fer, au métal, mais au carbure d'aluminium Al_4C_3. Ce dernier réagit sur l'eau en formant du méthane et de l'alumine :

$$Al_4C_3 + 6H_2O \rightarrow 3CH_4 + 2Al_2O_3.$$



L'aluminium est un métal léger de densité 2,70, bon conducteur de l'électricité et de la chaleur, résistant bien à la corrosion, cette résistance pouvant, du reste, être augmentée par passivation (modification de la surface d'un métal, qui le rend passif, c'est-à-dire moins réactif à l'égard des agents chimiques) anodique. On l'utilise surtout pour la fabrication d'alliages légers à haute résistance mécanique.

C'est un métal blanc argenté, très mou, ductile et malléable. Il se recouvre à l'air d'une couche d'oxyde qui le protège. L'aluminium, broyé aux environs de son point de fusion et sous atmosphère inerte (azote) pour éviter son oxydation, fournit la poudre d'aluminium utilisée dans les peintures et dans certains explosifs.

L'aluminium est un métal très réactif vis-à-vis de l'oxygène, des halogènes, de l'azote et du carbone. Il brûle dans l'oxygène en donnant l'alumine :

$$2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3.$$

C'est un puissant réducteur de certains oxydes métalliques (aluminothermie) :

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

Il n'est pas attaqué par l'acide nitrique grâce à une passivation superficielle ; il réagit peu avec l'acide sulfurique ; par contre, il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique :

$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3/2H_2$$

ainsi que dans les bases :

$$Al + NaOH + 3H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4 + 3/2H_2$$

avec formation d'hydrogène.

La plupart des composés de l'aluminium renferment l'aluminium trivalent (Al^{3+}), mais on connaît aussi des composés de l'aluminium monovalent (Al^{+}) et divalent (Al^{++}).

Parmi les composés de l'aluminium, outre l'**alumine** dont il vient d'être question et qui est le plus important, il faut citer les halogénures, et plus particulièrement le chlorure.

Le **chlorure d'aluminium**, $AlCl_3$, se prépare par action du chlore sur l'aluminium. C'est un acide de Lewis qui complète sa structure électronique à 8 électrons en acceptant les doublets électroniques d'autres atomes. A l'état gazeux, il existe à l'état de dimère Al_2Cl_6 que l'on peut représenter ainsi :

```
Cl      C       Cl
  \    / \     /
   Al      Al
  /  \    /  \
Cl    Cl      Cl
```



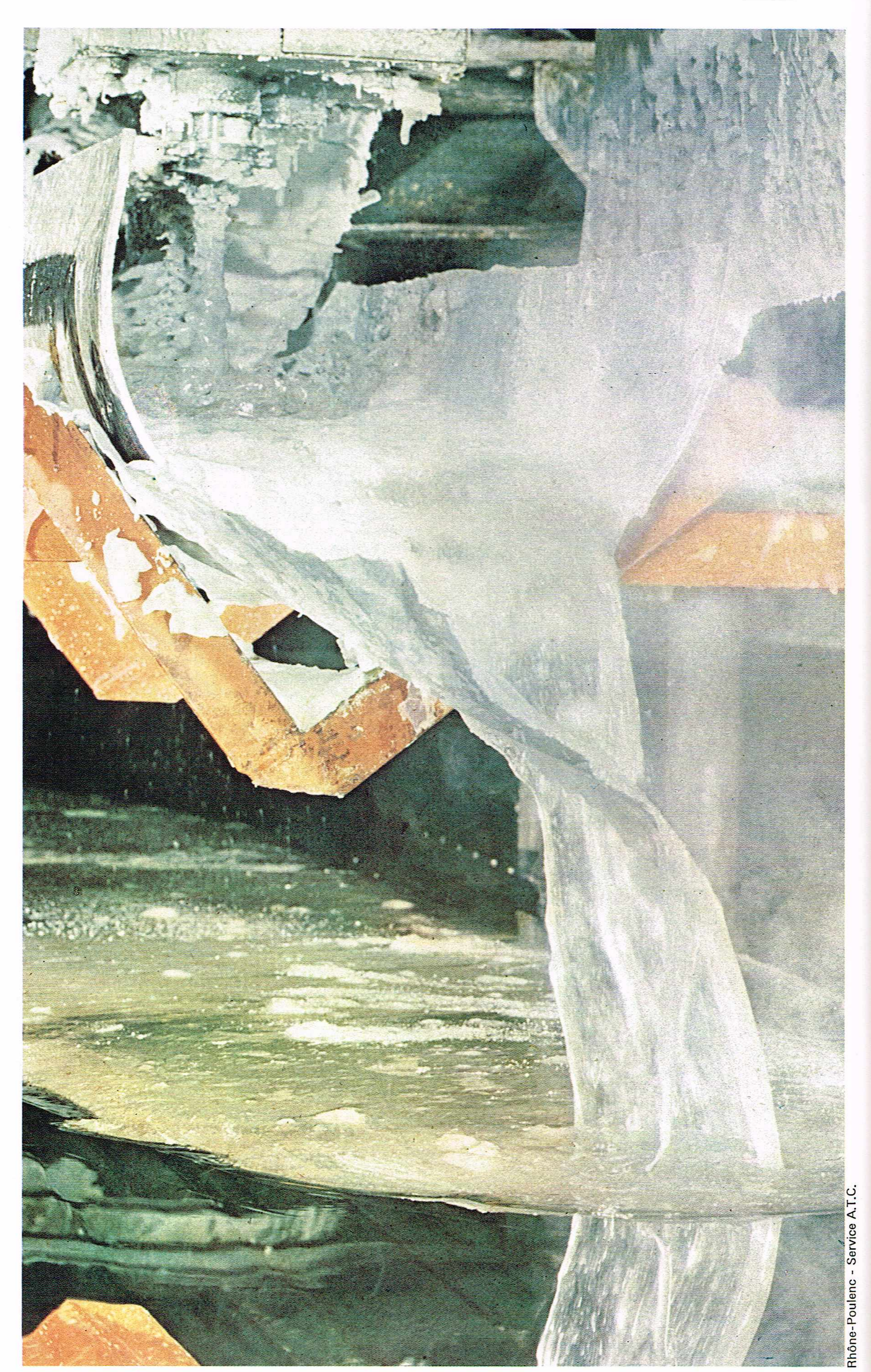
Castano - Cavallari

◀ ***Copeaux d'aluminium pur : cet élément, le troisième en abondance dans l'écorce terrestre, est un métal léger, très malléable, qui se recouvre à l'air d'une couche d'oxyde protectrice.***



Montecatini-Edison

◀ ***Extraction et stockage de bauxite, principal minerai d'aluminium, dans les mines de San Giovanni Rotondo en Italie.***



Rhône-Poulenc - Service A.T.C.

▶ *Une étape de la fabrication du sulfate d'aluminium, produit utilisé dans l'industrie du cuir, dans les papeteries, teintureries, savonneries, et aussi pour la fabrication des rubis synthétiques.*

La qualité d'acide de Lewis fait d'$AlCl_3$ un catalyseur pour certaines réactions importantes de la chimie organique comme la *réaction de Friedel et Crafts* (réaction de substitution, dans laquelle un groupe alcoyle ou acyle se substitue à un atome d'hydrogène dans un noyau aromatique).

Le **fluorure d'aluminium**, AlF_3, doit son importance à son aptitude à donner des complexes comme la cryolithe Na_3AlF_6.

Le **sulfate d'aluminium** est un des plus importants sels d'aluminium. On l'obtient par action de l'acide sulfurique sur l'alumine. Le sulfate donne de nombreux hydrates qui entrent dans la composition des *aluns*, sulfates doubles hydratés de formule :

$$Me_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$$

(où Me = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl), et que l'on utilise dans l'industrie du cuir et en papeterie.

Les sels organiques d'aluminium comme le **stéarate**, le **palmitate** et l'**acétate** sont utilisés pour l'imperméabilisation des tissus et la gélification de certains lubrifiants. Certains composés organométalliques de l'aluminium, comme le **triéthyl-aluminium**, $Al(C_2H_5)_3$, sont utilisés industriellement pour la synthèse d'oléfines linéaires ou d'alcools primaires à longue chaîne à partir d'éthylène. Le triéthyl-aluminium et d'autres **alkyl-aluminiums** sont utilisés comme agents réducteurs dans la préparation des catalyseurs stéréospécifiques pour la polymérisation des oléfines et des diènes. L'**hydrure de lithium et d'aluminium**, $LiAlH_4$, est un réducteur très utilisé en synthèse organique.

Gallium, indium et thallium

Ces trois éléments assez rares dans la nature ne se trouvent jamais en concentration suffisante pour une exploitation économique par extraction. On les rencontre généralement ensemble. Ils présentent le degré d'oxydation + 3, ce qui permet de les comparer à l'aluminium, mais le thallium, en particulier, possède aussi le degré d'oxydation + 1 qui le rapproche des métaux alcalins et de l'argent.

Gallium

Le gallium constitue l'impureté de certaines blendes et des minerais de cuivre. C'est le sous-produit du raffinage électrolytique du cuivre et de la métallurgie du molybdène et de l'aluminium. Ses propriétés ont été décrites en se fondant sur la classification périodique des éléments avant sa découverte en 1875 par Lecoq de Boisbaudran. Il doit son nom à ce dernier. C'est un métal mou, blanc bleuté, à point de fusion très bas (29,8 °C), et qui, par ailleurs, peut rester facilement en surfusion. Le gallium diffuse facilement dans l'aluminium avec lequel il a des propriétés communes. On l'utilise dans les thermomètres à haute température (compte tenu du large éventail de température où il se trouve à l'état liquide — il bout à 2 070 °C) et dans certains alliages spéciaux et très fusibles avec l'étain, le plomb, le bismuth et le cadmium. Il entre dans la fabrication des semi-conducteurs.

L'**hydroxyde de gallium**, $Ga(OH)_3$, est, comme l'hydrate d'alumine, un composé amphotère. Par action d'un acide, il forme des sels de Ga^{3+}, et, par action de la soude, il se forme du gallate de sodium.

Indium

L'indium est un métal relativement peu répandu, qui n'a pas de minerai propre et qui constitue un sous-produit de la fabrication du zinc et de l'aluminium.

C'est un métal mou, sans propriétés mécaniques importantes, et qui fond à 156 °C. Il bout à 2 300 °C. Les halogènes réagissent violemment avec l'indium. L'oxygène ne réagit qu'à chaud, il se forme alors l'**oxyde d'indium**, In_2O_3.

L'indium est un métal dont l'intérêt réside dans le dépôt électrolytique pour l'obtention de surfaces métalliques à faible coefficient de frottement (paliers, par exemple). Il est aussi utilisé dans les dispositifs de sécurité fusibles, comme alliage pour la soudure, etc., mais son usage principal se trouve actuellement dans l'électronique, en association avec l'antimoine.

Thallium

Le thallium est obtenu comme sous-produit de l'exploitation des pyrites et de la blende. On peut préparer le métal à partir de son chlorure, ou par électrolyse de son sulfate ou de son carbonate.

Bien qu'il soit aussi abondant dans l'écorce terrestre que le mercure, le thallium n'a que des applications très limitées.

C'est un métal plus mou que le plomb et plus dur que l'indium, et qui se ternit rapidement lorsqu'il est exposé à l'air. Il fond à 302,5 °C et bout à 1 457 °C.

A l'air sec, il se transforme en **oxyde de thallium**, Tl_2O, et, à l'air humide, en **hydroxyde**. Ses composés existent avec le Tl à la valence 1 *(composés thalleux)* et à la valence 3 *(composés thalliques)*. Parmi ses composés, on peut citer le **chlorure**, le **sulfate** et le **sulfure**.

Le **sulfate de thallium** a été utilisé pour combattre les rongeurs et les fourmis. L'**oxyde de thallium** peut être utilisé pour les circuits électroniques imprimés. Le thallium peut former de nombreux alliages avec des métaux divers. Avec le mercure, on obtient un alliage qui fond à — 60 °C.

Groupe IVA

Le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf) sont des métaux de transition appartenant au groupe IVA. Leur état d'oxydation le plus courant est + 4, mais les états d'oxydation + 2 et + 3 peuvent exister dans ce groupe, en particulier pour le titane.

Titane

Le titane est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve dans de nombreux minerais à l'état d'oxyde : TiO_2 *(rutile, anatase, brookite)*, de TiO_3Ca *(pérovskite)*, de $CaTiO(SiO_4)$ [*titanite*]. Le minerai le plus important est l'*ilménite* (Fe, Mg, Mn) TiO_3.

On prépare le titane par réduction de son chlorure par le magnésium à 850 °C sous atmosphère d'argon :

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2.$$

Il est purifié par fusions successives, de sorte que les impuretés se concentrent dans la fraction liquide, d'où elles peuvent être éliminées.

Le métal a des propriétés comparables à celles de l'acier inoxydable : il est dur, peut subir aisément toutes les opérations mécaniques (laminage, filage, étirage) ; il se soude à l'arc, peut être usiné aux machines-outils. Il est plus léger que le fer, sa densité est 4,49. Il fond à 1 668 °C. Il est stable à l'air et conduit l'électricité. Il brûle au rouge dans l'oxygène en formant l'oxyde TiO_2. Il réagit vers 800 °C avec l'azote en donnant le **nitrure de titane**, TiN. Il réagit avec les halogènes, à 150 °C avec le fluor et à partir de 300 °C avec le chlore. Il réagit à plus haute température avec le carbone et donne le **carbure de**

▼ *Tableau des propriétés des éléments du groupe IVA.*

Eléments du groupe IVA

Propriétés	Titane	Zirconium	Hafnium
Numéro atomique	22	40	72
Masse atomique	47,90	91,22	178,50
Rayon atomique (en Å)	1,49	1,58	1,57
Configuration électronique	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$
Densité	4,49	6,52	13,31
Point de fusion (en °C)	1668	1857	2300
Point d'ébullition (en °C)	3260	≃ 2910	≃ 5400

▶ *Tableau des propriétés des éléments du* groupe IVB.

Eléments du groupe IVB					
Propriétés	**Carbone**	**Silicium**	**Germanium**	**Etain**	**Plomb**
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Masse atomique	12,010	28,06	72,60	118,70	207,21
Rayon atomique (en Å)	0,771	1,173	1,223	1,412	1,538
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Densité	2,26 (graphite) 3,52 (diamant)	2,33	5,32	7,30	11,4
Point de fusion (en °C)	2750	1414	958	231,8	327,5
Point d'ébullition (en °C)	4830 (graphite)	2355	2830	2362	1755

titane, TiC. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique à ébullition pour donner le **trichlorure,** $TiCl_3$, et il est attaqué à froid par l'acide nitrique. Il est facilement attaqué par l'acide fluorhydrique en donnant du **fluorure de titane,** TiF_4.

Le titane allie des qualités mécaniques remarquables à une faible densité qui fait gagner 40 % de poids par rapport à l'acier. Pour ces raisons, le titane est utilisé dans les structures d'avions et de vaisseaux spatiaux (capsules *Mercury* et *Gemini*). Par ailleurs, l'industrie chimique utilise de plus en plus le titane pour les équipements destinés à la manipulation de produits corrosifs. On l'utilise aussi pour les implants orthopédiques.

Parmi les composés du titane, le **bioxyde,** TiO_2, est préparé à partir du minerai que l'on attaque à l'acide sulfurique. On précipite l'hydroxyde de titane que l'on calcine ensuite. L'oxyde de titane est très utilisé comme pigment blanc.

Le **tétrachlorure,** $TiCl_4$, est obtenu à partir du bioxyde :

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO.$$

L'**hydroxyde,** $Ti(OH)_4$, ou **acide orthotitanique,** est un composé amphotère. Les autres composés du titane ont peu d'importance pratique.

Zirconium

Le zirconium est assez répandu dans la nature, mais peu abondant. On le trouve à l'état d'oxyde (ZrO_2) dans la *baddéleyite,* et à l'état de silicate ($ZrSiO_4$) dans les *zircons.*

La métallurgie du zirconium consiste d'abord à transformer l'oxyde ZrO_2 en carbure ZrC par chauffage en présence de carbone. Ensuite, le carbure de zirconium est transformé en chlorure par action du chlore vers 800 °C :

$$ZrC + 2Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 + C.$$

Le métal est obtenu par réduction du chlorure grâce au magnésium fondu :

$$ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2.$$

On peut aussi purifier le zirconium par décomposition de son iodure ZrI_4. Lorsque le zirconium est utilisé pour le gainage de l'uranium dans les piles atomiques, il doit être le plus possible débarrassé du hafnium qu'il renferme. Ce dernier a en effet une forte section de capture pour les neutrons.

Fortement électropositif, le zirconium n'est attaqué que par l'eau régale et l'acide fluorhydrique. L'**oxyde de zirconium,** ZrO_2, est un oxyde stable.

Le point de fusion du zirconium est 1 857 °C, son point d'ébullition 2 910 °C, et sa densité 6,52.

L'utilisation la plus importante du zirconium est l'industrie nucléaire, où il est utilisé pour le gainage d'éléments combustibles à cause de sa faible section efficace de capture des neutrons thermiques, de sa résistance élevée à la corrosion et de sa tenue excellente à l'eau sous pression et à la vapeur d'eau. Le zirconium trouve aussi des emplois en pyrotechnique, dans les lampes photoflash, les « getters », et dans l'équipement chimique.

▶ *Page ci-contre, deux formes de* carbone *à l'état d'élément : en haut, le* graphite, *solide gris, utilisé dans les réacteurs et les creusets grâce à sa résistance aux hautes températures. En bas, le* diamant, *le corps le plus dur qui soit connu, est utilisé comme pierre précieuse, mais aussi pour couper le verre et pour fabriquer des trépans utilisés dans les forages pétroliers.*

Hafnium

Le hafnium présente une parenté très étroite avec le zirconium qu'il accompagne dans ses minerais. Cette similitude résulte évidemment de la structure électronique semblable de ces deux éléments, mais aussi des valeurs très voisines de leurs rayons atomiques et ioniques.

La séparation des deux éléments est extrêmement difficile et s'effectue par cristallisation fractionnée de certains de leurs sels ou grâce à l'utilisation de résines échangeuses d'ions.

Ni le hafnium ni ses composés n'ont actuellement d'applications. Les composés ont un comportement chimique analogue à celui des composés du zirconium.

Groupe IVB

Le carbone (C), le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn) et le plomb (Pb), qui constituent le groupe IVB de la classification périodique, sont caractérisés par le degré d'oxydation + 4. Ils présentent en outre le degré d'oxydation + 2 dont la stabilité croît du germanium à l'étain et au plomb. Les premiers éléments de ce groupe ont un caractère nettement non métallique, alors que l'étain et le plomb présentent les caractères des métaux. De même, le caractère acide des oxydes diminue lorsque l'on passe du carbone au plomb. Mis à part le carbone dont le rayon atomique est faible, les autres éléments de ce groupe se distinguent par des rayons atomiques très voisins les uns des autres.

Ces éléments sont très répandus dans l'écorce terrestre, surtout le silicium, qui constitue la partie essentielle des roches, sous forme de silicates et de silice, et le carbone, qui est présent dans les roches comme les carbonates, dans l'atmosphère à l'état de gaz carbonique et dans les composés organiques.

Carbone

Nous ne traiterons dans ce chapitre que des composés non organiques du carbone, les très nombreux composés que peut faire le carbone avec l'hydrogène et d'autres éléments étant traités en détail dans le chapitre de la chimie organique.

Le carbone comprend deux isotopes stables, le ^{12}C et le ^{13}C (1,108 %). Il présente en outre plusieurs isotopes radio-actifs de masse comprise entre 10 et 16, parmi lesquels le ^{14}C sert à la datation. Le carbone 14 se forme constamment dans l'atmosphère par l'action de neutrons cosmiques sur l'azote. Dans l'air, la teneur en ^{14}C est constante. Par contre, elle décroît dans les végétaux à partir de leur mort, et c'est la détermination de la teneur en ^{14}C des végétaux qui permet de déterminer leur « âge » entre 1 000 et 15 000 ans.

Le carbone existe à l'état élémentaire sous forme de diamant et de graphite, qui sont deux variétés allotropiques cristallisées du carbone. Parmi les nombreuses variétés de carbone amorphe, on peut citer le coke, le charbon de bois, le noir de fumée, le noir animal, etc.

Ces variétés ont toutes des propriétés chimiques analogues, mais diffèrent par leurs propriétés physiques.

Le *diamant* est un corps cristallisé de densité 3,52, présentant un réseau cubique à faces centrées. Il est incolore et transparent quand il est pur. C'est le corps le plus dur qui soit connu. Il peut acquérir par la taille un éclat incomparable, dû à son indice de réfraction élevé ($n = 2{,}407$). Il n'est pas conducteur de l'électricité. Il se transforme en graphite vers 2 000 °C. On l'utilise comme pierre précieuse, mais aussi pour couper le verre et pour la fabrication des trépans utilisés dans les forages pétroliers.

Le *graphite* pur est un solide gris, cristallisé, de densité 2,26. Sa structure résulte de cristaux hexagonaux empilés en lamelles parallèles. Le graphite conduit le courant électrique dans le sens des lamelles d'hexagones, mais la conductibilité électrique dans le sens perpendiculaire à ces lamelles est 200 fois plus faible. Le graphite est utilisé, grâce à sa résistance à haute température, dans la fabrication de creusets et de réacteurs. On l'utilise comme modérateur (pour le ralentissement des électrons) dans les réacteurs nucléaires. Le « glissement »



A. Moulin - Jacana

H. Chaumeton - Jacana

facile de ses plans cristallins les uns sur les autres explique ses propriétés de lubrification (c'est un lubrifiant solide).

Le *carbone amorphe* est utilisé sous différentes formes dans l'industrie et pour la fabrication de produits domestiques. Le *coke,* résidu de la distillation de la houille à l'abri de l'air, est employé dans la métallurgie. Le *charbon de cornue,* obtenu par dépôt sur les parois de cornues où l'on chauffe de la houille, sert à la fabrication des électrodes. Le *charbon de bois* produit par la combustion incomplète du bois est un combustible mais peut être un réducteur en métallurgie et servir à absorber les gaz résiduels dans les ampoules sous vide. Le *noir de fumée,* obtenu lorsqu'une substance carbonée brûle en présence de trop peu d'oxygène, entre dans la fabrication des encres, des peintures et des cirages. Le *carbon-black* est, comme le noir de fumée, un produit de décomposition des hydrocarbures en présence d'un défaut d'oxygène; il sert dans les pneumatiques comme charge renforçante, augmentant ainsi la résistance du pneu à l'abrasion sur route. Le *noir animal* résulte de la calcination des os à l'abri de l'air.

Les *charbons actifs* sont des formes très poreuses du carbone que l'on obtient en carbonisant à l'abri de l'air des composés carbonés à forte teneur en oxygène : charbons bitumineux, lignites, bois, coques de noix de coco, etc. On augmente le pouvoir adsorbant de ces charbons en éliminant les hydrocarbures qui restent adsorbés dans leurs pores soit par la vapeur d'eau seule, soit par le mélange air-vapeur d'eau. Ces charbons actifs peuvent avoir des surfaces spécifiques de l'ordre de 1 000 m^2/g. Ils sont utilisés pour absorber les gaz, pour décolorer certains produits naturels comme les jus sucrés et pour purifier l'eau. On les utilise aussi dans la purification de l'air. Les fibres de carbone sont utilisées comme les fibres d'amiante ou de verre dans les plastiques renforcés. Les fibres de carbone sont obtenues par dégradation thermique contrôlée de fibres textiles, tel le polyacrylonitrile.

Parmi les composés non organiques du carbone, il faut citer les carbures formés par réaction du carbone avec un autre élément. On distingue deux grands groupes de carbures : ceux qui, lorsqu'on les traite par l'eau ou un acide dilué, fournissent un hydrocarbure comme le méthane (**carbure de béryllium** Be_2C, et **d'aluminium** Al_4C_3) ou l'acétylène (**carbure de calcium** CaC_2, **de baryum** BaC_2) ou d'autres hydrocarbures (**carbure de magnésium** Mg_2C_3, **d'uranium** U_2C_3, **de fer** Fe_3C, etc.), et ceux qui ne sont pas attaqués. Les premiers sont caractérisés par une liaison hétéropolaire ou saline, les seconds par une liaison covalente qui leur confère une faible réactivité et une dureté importante (par exemple, le **carbure de bore** B_4C ou **de silicium** SiC).

Parmi les carbures, le **carbure de calcium,** CaC_2, a une grande importance pratique. On l'obtient par action, au four électrique, de la chaux sur le carbone à 2 000 °C :

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO.$$

C'est la matière première de la fabrication d'un engrais important, la cyanamide calcique, $CaCN_2$, et il a servi très longtemps à la synthèse de l'acétylène pour la préparation de nombreux dérivés organiques.

De même, le **carbure de silicium,** SiC, est obtenu au four électrique à 1 900 °C par action du charbon sur la silice :

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO.$$

C'est un composé un peu moins dur que le diamant. Il est utilisé comme abrasif *(carborundum)* et comme réfractaire doté d'une bonne conductibilité thermique.

Parmi les dérivés halogénés du carbone, il faut citer le **tétrachlorure de carbone,** CCl_4, qui est un excellent solvant. C'est un produit non inflammable pouvant être utilisé pour combattre les incendies, mais qui se décompose à la chaleur en fournissant des vapeurs toxiques. Le tétrachlorure de carbone, contrairement au tétrafluorure, ne peut être obtenu directement; on le prépare par chloration du méthane.

Avec l'oxygène, le carbone donne deux composés, l'**oxyde de carbone,** CO, et l'**anhydride carbonique,** CO_2, ce dernier étant présent dans l'atmosphère et produit par la respiration des animaux et des plantes. L'oxyde de carbone se produit par combustion de composés renfermant du carbone, en présence d'air en défaut, ou par action de la vapeur d'eau sur le charbon au rouge :

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2.$$

On utilise aussi le reforming des hydrocarbures à la vapeur et en particulier le reforming du méthane :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2.$$

On forme aussi de l'oxyde de carbone dans la réduction de certains oxydes métalliques par le charbon.

On peut préparer au laboratoire de l'oxyde de carbone en décomposant certains composés comme l'acide formique :

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O.$$

L'oxyde de carbone est produit en même temps que l'hydrogène dans les fours à coke et dans les hauts fourneaux. Le *gaz à l'eau* (mélange équimoléculaire de CO et H_2, résultant de la réduction de l'eau par le charbon) est fabriqué par action de la vapeur d'eau sur le coke préalablement porté au rouge dans l'air. Depuis que l'on utilise les fractions pétrolières pour fabriquer le mélange $CO + H_2$ (reforming à la vapeur ou oxydation partielle), le gaz à l'eau n'est plus utilisé en synthèse pétrochimique.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et très toxique. Sa toxicité résulte de la réaction qu'il donne avec l'hémoglobine du sang qu'il transforme en carboxyhémoglobine inapte à assurer le transport de l'oxygène dans l'organisme. Il existe des dispositifs divers permettant de détecter de façon continue l'accumulation d'oxyde de carbone à un niveau de concentration excessif dans les locaux où il s'en produit. Le principe de ces instruments de détection est fondé soit sur la chaleur dégagée par l'oxydation catalytique de CO en CO_2, soit sur l'absorption du CO dans l'infrarouge, etc. Une détection qualitative peut être obtenue grâce à un papier humide imbibé de chlorure de palladium :

$$PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow Pd + 2HCl + CO_2$$

la précipitation de palladium métallique décelant la présence de CO.

L'oxyde de carbone se disproportionne dès 35 °C en carbone et CO_2, en présence de palladium :

$$2CO \rightarrow C + CO_2.$$

Il brûle avec une flamme bleue en produisant du CO_2. Il réagit de façon réversible avec la vapeur d'eau pour former $CO_2 + H_2$:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

la constante de cet équilibre variant fortement avec la température.

L'oxyde de carbone réduit les oxydes métalliques; c'est un agent efficace de la réduction des minerais de fer dans les hauts fourneaux.

Il est absorbé par les bases (NaOH, KOH) à la température ordinaire avec formation de formiate de sodium ou de potassium.

Il donne avec les métaux de transition des complexes, les métaux carbonyles, dont certains ont une grande importance industrielle comme catalyseurs. Ainsi, la synthèse *oxo* (synthèse industrielle d'aldéhydes par action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur les oléfines) utilise le cobalt carbonyle $Co_2(CO)_8$ transformé par l'hydrogène en hydrure de cobalt tétracarbonyle $HCo(CO)_4$. On citera encore le chrome carbonyle $Cr(CO)_6$, le nickel carbonyle $Ni(CO)_4$, etc. L'oxyde de carbone est un agent de synthèse important en chimie organique industrielle.

L'oxyde de carbone réagit avec le chlore pour donner le phosgène ($COCl_2$), composé gazeux extrêmement toxique utilisé lors de la Première Guerre mondiale comme gaz de combat et actuellement employé dans certaines synthèses organiques.

L'**anhydride carbonique** (CO_2) est un gaz incolore, d'odeur forte, soluble dans l'eau, qui se forme dans la combustion de produits carbonés en présence d'un excès d'oxygène. Il s'en produit aussi dans les fermentations; c'est un produit du métabolisme animal, et il est important dans le cycle du carbone sur la Terre. C'est la raison pour laquelle on le trouve en petite quantité dans l'atmosphère terrestre (environ 0,03 % en volume). Cependant, on ne l'extrait pas de l'atmosphère, et la source principale

de CO_2 est le sous-produit de la synthèse de l'ammoniac et son extraction de différents mélanges gazeux industriels. Au laboratoire, on peut le préparer par action d'un acide sur un carbonate :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + CaCl_2.$$

Sa masse volumique, très supérieure à celle de l'air (1,976 g/l à 0 °C et 1 atmosphère), fait que, dans certaines grottes où le brassage de l'air ne peut se faire, il s'accumule au niveau du sol et rend l'atmosphère irrespirable à ce niveau (grotte du Chien). Le CO_2 est facilement liquéfiable. Il peut aussi être facilement mis sous forme solide, plus communément appelée glace sèche, neige carbonique ou carboglace, les principaux usages du CO_2 solide se trouvant dans la conservation des aliments par le froid. Le gaz carbonique liquéfié remplace progressivement le CO_2 solide. Le CO_2 gazeux est utilisé dans les extincteurs et comme gaz inerte dans certaines installations chimiques. L'anhydride carbonique porté à haute température se décompose en oxyde de carbone et en oxygène. Il n'entretient pas la combustion. Ses solutions aqueuses présentent une faible acidité :

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3.$$

Cet équilibre a une grande importance dans la nature pour la dissolution et la reprécipitation des roches calcaires.

L'**acide carbonique**, H_2CO_3, n'a jamais été isolé; il subit les deux dissociations successives suivantes :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons (HCO_3)^- + H^+$$
$$(HCO_3)^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+.$$

Les **carbonates métalliques** sont connus pour les métaux suffisamment électropositifs. Les carbonates alcalins sont solubles dans l'eau et fortement hydrolysés, si bien qu'ils agissent comme des bases alcalines :

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^-.$$

Les carbonates acides alcalins (ou *bicarbonates*) sont solubles, sauf le bicarbonate de sodium $NaHCO_3$, qui l'est peu. Les carbonates alcalino-terreux sont insolubles et se dissocient à la chaleur :

$$CO_3Ca \rightarrow CO_2 + CaO.$$

Tous les carbonates neutres ou acides traités par un acide, même faible, libèrent du CO_2.

Parmi les composés du carbone avec le soufre, il faut citer le **sulfure de carbone**, CS_2. C'est un liquide qui constitue un excellent solvant en chimie organique, mais il est très inflammable et toxique. Autrefois, on le fabriquait par action directe du soufre sur le charbon de bois entre 900 et 1 000 °C; actuellement, il est fabriqué par action du soufre sur le méthane en présence d'un catalyseur :

$$CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S.$$

On utilise le sulfure de carbone dans l'industrie de la rayonne et de la cellulose, pour la fabrication du tétrachlorure de carbone, comme accélérateur dans la vulcanisation du caoutchouc, etc.

L'**oxysulfure de carbone**, COS, est une molécule intermédiaire entre CS_2 et CO_2.

Avec l'azote, le carbone forme de nombreux composés, parmi lesquels les plus importants renferment le groupe CN (ou l'ion cyanure CN^-). On peut les considérer comme intermédiaires entre les composés minéraux et organiques.

Le **cyanogène**, ou **dicyanogène**, a pour formule $(CN)_2$; le radical $—C{\equiv}N$, qui compte 7 électrons autour du carbone, se comporte comme un halogène et existe à l'état de dimère $N{\equiv}C—C{\equiv}N$ ou $(CN)_2$. C'est un gaz très toxique qui brûle avec une flamme vive. On peut l'obtenir par chauffage du cyanure mercurique :

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2,$$

ou par action du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre.

L'**acide cyanhydrique**, HCN, est un acide très faible, extrêmement toxique, qui sert à la préparation des cyanures. Avec les métaux alcalins, il forme des cyanures ioniques, et avec les métaux de transition des complexes stables. On prépare industriellement l'acide cyanhydrique en faisant réagir entre 500 et 700 °C l'ammoniac sur l'oxyde de carbone et en décomposant le formamide qui se forme intermédiairement :

$$CO + NH_3 \rightarrow HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O.$$

On peut aussi faire réagir l'ammoniac sur le méthane en présence d'oxygène :

$$CH_4 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O.$$

Parmi les cyanures, les plus importants sont le **cyanure de sodium**, NaCN, et le **cyanure de potassium**, KCN, utilisés dans les bains électrolytiques et dans la métallurgie de l'or et de l'argent.

Silicium

Après l'oxygène, le silicium est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre (26 %). Il entre dans la constitution de la majeure partie des roches. Le silicium existe dans la nature à l'état de *silice* SiO_2 plus ou moins pure *(quartz, calcédoine)*, de *sables siliceux*, et à l'état combiné sous forme de *silicates, alumino-silicates*, etc.

On prépare le silicium en réduisant la silice, soit par le magnésium :

$$3SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgSiO_3,$$

soit par le carbure de calcium :

$$3SiO_2 + 2C_2Ca \rightarrow 3Si + 2CaO + 4CO.$$

On peut obtenir aussi un alliage riche en silicium (98 %), le ferrosilicium, en réduisant au four électrique la silice par du charbon :

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO.$$

Enfin le silicium très pur utilisé dans la fabrication des transistors est préparé à partir de $SiCl_4$ ou de $SiHCl_3$ très pur que l'on réduit ensuite à l'hydrogène.

Le silicium est un élément très dur, peu fusible (1 414 °C), peu volatil (2 355 °C). Il peut se présenter sous forme d'une poudre brune amorphe ou sous forme cristalline. C'est un bon conducteur de l'électricité (sa résistance diminue lorsque la température augmente, ce qui est un comportement typique des éléments non métalliques, notamment du silicium et du carbone). Par chauffage à l'air, il brûle en donnant de la silice :

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2.$$

Cependant le silicium en blocs reste inaltéré à l'air, car il est protégé par une mince couche d'oxyde.

Le silicium se combine à froid avec le fluor et donne SiF_4, et à chaud il se combine avec les autres halogènes et l'azote. Il réagit avec HF pour donner de l'acide fluosilicique, H_2SiF_6, et de l'hydrogène. Avec les bases fortes, il forme des silicates et de l'hydrogène.

On utilise le silicium dans la préparation des **silicones** qui sont des polymères organosiliciés dont les chaînes macromoléculaires renferment des maillons du type :

```
   |     |
 —Si—O—Si—
   |     |
```

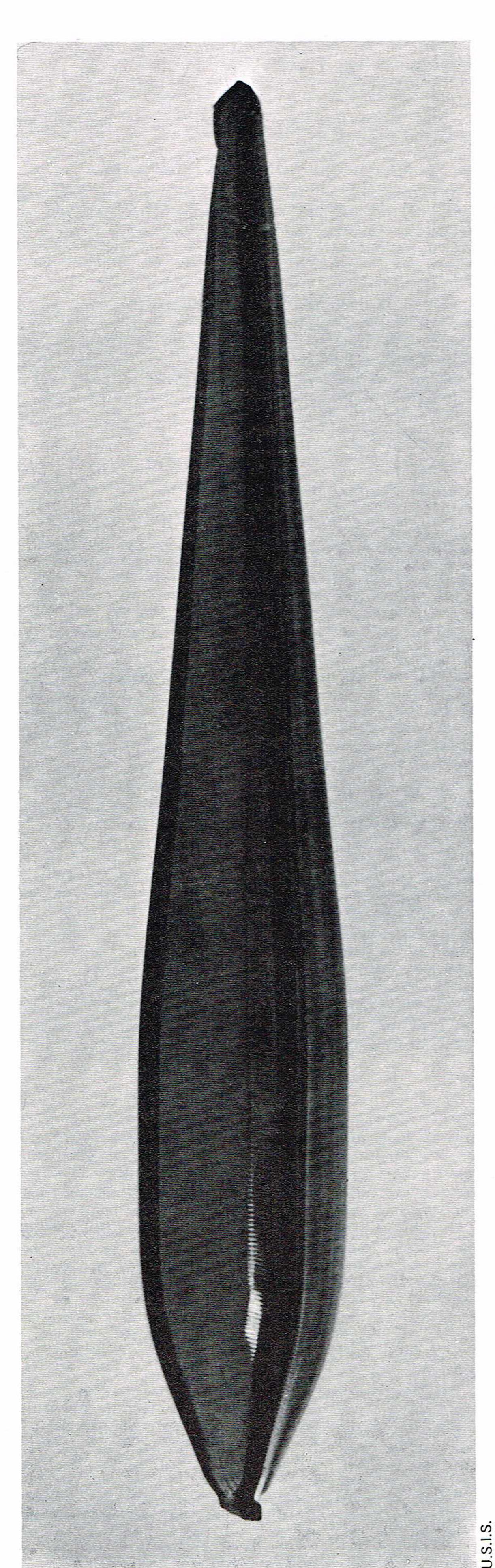
comme dans les silicates minéraux. On part en fait du triméthylchlorosilane qui est obtenu par action du chlorure de méthyle sur du silicium en poudre renfermant du cuivre. On peut aussi traiter le chlorure de silicium par un organomagnésien.

Les silicones peuvent exister sous forme de liquides, de graisses, d'élastomères ou de résines. La structure tridimensionnelle de ces dernières peut être représentée ainsi :

```
               R     R
               |     |
R3Si ... O—Si—O—Si—R
               |     |
               R     O
               R     |
               |     |
R3Si ... O—Si—O—Si—R ... SiR3
               |     |
               R     R
```

Parmi les composés du silicium, il faut citer l'**acide fluosilicique**, H_2SiF_6, obtenu par action de l'acide fluorhydrique sur la silice :

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O.$$


U.S.I.S.

▶ *Un des cristaux de silicones les plus parfaits (environ une fois à une fois et demie sa taille normale), produit par les chercheurs de la General Electric Company à New York.*

(L'acide fluorhydrique est vendu en solution aqueuse à 30 % dans des récipients en matière plastique, car il attaque le verre. Ses sels sont toxiques et utilisés comme insecticides.)

Le **tétrachlorure de silicium,** $SiCl_4$, est obtenu par chauffage de la silice en présence de carbone dans un courant de chlore. Il réagit avec l'eau en donnant de la silice, SiO_2, et de l'acide chlorhydrique qui forme un écran de vapeurs très dense. Son principal usage est la fabrication des silicones. Il est utilisé dans l'armée comme écran de fumée protecteur.

Le principal composé oxygéné du silicium est la **silice** $(SiO_2)_x$. C'est un des plus importants composés du silicium dans la nature. Toutes les formes de silice sont constituées par des tétraèdres SiO_4 dans lesquels chacun des oxygènes est en commun avec le tétraèdre voisin. Il en résulte que la silice est une molécule géante dont la composition moyenne répond à la formule SiO_2. La silice existe sous trois formes cristallines : le *quartz,* la *tridymite* et la *cristobalite*. La silice est inerte vis-à-vis de la plupart des éléments non métalliques, des acides et des oxydes métalliques à la température ordinaire. Elle est attaquée par HF et donne SiF_4, et par les bases fortes ou les carbonates en formant des *silicates :*

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

utilisés dans la fabrication de verres et comme réfractaires.

Nombreux sont les acides qui peuvent théoriquement dériver de la silice (H_2SiO_3, H_4SiO_4, $H_6Si_2O_7$, etc.) ; dans la nature, il existe les sels correspondants : les **silicates.** Un composé gélatineux, $SiO_2 \cdot nH_2O$, se dépose à partir des solutions aqueuses de silicates solubles (de sodium et de potassium, par exemple autour des geysers). C'est un acide faible qui, déshydraté avec précautions, donne un solide appelé **gel de silice** ou **silica-gel,** et qui est très utilisé pour sa capacité d'adsorption des gaz. Certains silicates entrent dans la composition de produits de grande importance comme les verres, que l'on obtient à partir de silice, de soude, de potasse, de chaux, d'oxyde de plomb (et de nombreux autres composés lorsqu'il s'agit de fabriquer des verres spéciaux).

Les silicates peuvent être classés selon le mode d'enchaînement des motifs tétraédriques SiO_4. On distingue :

— les *nésosilicates*, de formule $(SiO_4)^-$, où les tétraèdres sont indépendants et isolés les uns des autres par des cations ;

— les *sorosilicates,* de formule $(Si_2O_7)^{6-}$;

— les *cyclosilicates,* dans lesquels les tétraèdres sont disposés en anneaux, chaque tétraèdre étant lié aux autres par deux de ses sommets ;

— les *inosilicates*, où les tétraèdres sont associés en chaînes simples ou en rubans ;

— les *phyllosilicates*, où les tétraèdres sont soudés les uns aux autres par trois de leurs sommets, de façon à former un réseau plan à maille hexagonale, de formule $(Si_4O_{10})^{4-}$; les micas, le talc, la kaolinite appartiennent à ce type de silicate ;

— les *tectosilicates,* où les tétraèdres sont soudés les uns aux autres par leurs quatre sommets ; c'est le type de structure de toutes les variétés de silice et des feldspaths où une partie du silicium est remplacée par de l'aluminium.

Les applications des silicates sont nombreuses. On les utilise comme réfractaires, comme ciments, dans la fabrication des verres ordinaires au sodium et des verres spéciaux au plomb ou à base de borosilicates (Pyrex). On les utilise aussi comme échangeurs d'ions et comme isolants thermiques (amiante).

Germanium

Les minerais de germanium sont très rares. On obtient le germanium comme sous-produit de l'extraction du zinc à partir de la *blende*. Le germanium utilisé comme semi-conducteur doit être très pur. Sa purification se fait par distillations successives de son chlorure $GeCl_4$.

C'est un élément présentant des caractères métalliques : il est brillant, dur et fragile. Il réagit avec l'oxygène au rouge. Le germanium est utilisé comme redresseur de courant, dans les transistors et dans les cellules photoélectriques.

Il peut prendre les degrés d'oxydation $+2$ et $+4$ et rappelle le silicium par ses propriétés chimiques.

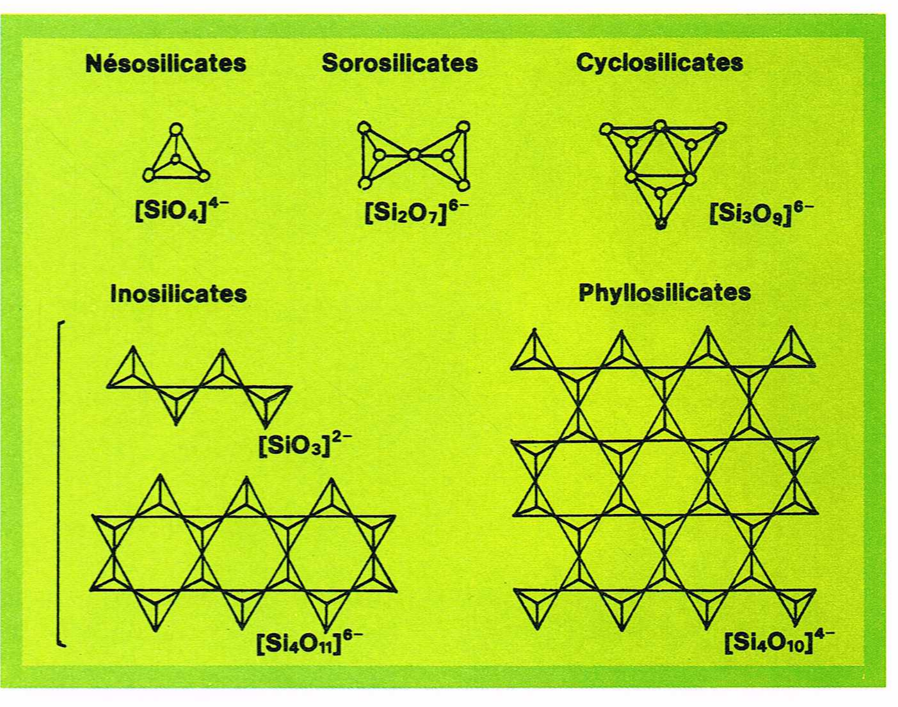
Rhône-Poulenc, Service A.T.C.

▲ *Ci-dessus, fragments de* silicate de sodium.

▼▶ *Ci-dessous, poudre de* silica-gel *(ou* gel de silice*), acide dérivé du silicium, très utilisé pour sa capacité d'adsorption des gaz.*
A droite, les différents modes d'enchaînement des tétraèdres (SiO_4) dans les silicates.



A. Rizzi



Richard Colin



Castano - Ciboldi

▲ *Étain à l'état natif ; ce métal très malléable était utilisé dès le troisième millénaire avant J.-C. dans les alliages du type du bronze.*

▼ *Un des nombreux exemples d'utilisation de l'étain : le fer-blanc étamé qui sert dans la réalisation des boîtes de conserves.*

A. Rizzi



Il s'unit au chlore et à l'hydrogène. Avec ce dernier, il donne des **hydrures** volatils GeH_4, Ge_2H_6 et Ge_3H_8. L'**oxyde,** GeO_2, est amphotère ; il donne avec les alcalins des **germanates,** et s'unit aux acides en donnant des **sels germaniques :**

$$GeO_2 + 4H^+ \rightarrow Ge^{4+} + 2H_2O.$$

Parmi les composés du germanium, il faut encore mentionner le **sulfure,** GeS_2, et certains composés organométalliques comme le **germanium tétraéthyle,** $Ge(C_2H_5)_4$.

Étain

L'étain fait la transition entre le germanium, dont le caractère métallique est très peu marqué, et le plomb, nettement métallique.

Peu répandu dans la nature, on le trouve le plus souvent sous la forme de son oxyde SnO_2, appelé *cassitérite.* Il était utilisé dès le troisième millénaire avant J.-C. dans les alliages du type du bronze.

Il présente trois formes allotropiques : l'*étain ordinaire* ou *étain blanc* cristallisé dans le système quadratique, entre 13 et 160 °C ; l'*étain blanc* dont les cristaux sont orthorhombiques de 161 à 232 °C ; à basse température, l'étain a la structure du diamant, c'est l'*étain gris.*

Il fond à 231,8 °C et bout à 2 362 °C. C'est un métal blanc argenté, mou, ductile, de faible résistance à la traction, facile à laminer. A la température ordinaire, il est inaltérable à l'air et permet de protéger les métaux sur lesquels il est déposé. Par contre, à chaud, il s'unit aux halogènes, à l'oxygène, au soufre et au phosphore.

C'est un composé amphotère ; il réagit avec les acides pour former des sels, par exemple avec l'acide chlorhydrique :

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$

et avec les bases à chaud pour donner des **stannites :**

$$Sn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2Sn(OH)_4 + H_2.$$

L'extraction métallurgique de l'étain se fait par réduction thermique de la cassitérite en présence de carbone :

$$SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO.$$

Le métal brut est raffiné par *liquidation ;* cette opération consiste à refondre les lingots à + 260 °C sur des soles inclinées en acier ; l'étain s'écoule lentement en abandonnant des épines riches en fer qui sont renvoyées au four de réduction.

La principale utilisation de l'étain est la fabrication de fer-blanc, soit par étamage électrolytique, soit en plongeant les tôles d'acier dans l'étain fondu. On l'utilise aussi dans de nombreux alliages : par exemple de cuivre, pour obtenir les bronzes, ou de plomb pour la soudure, ou encore dans les alliages antifriction.

Parmi les composés de l'étain, on distingue les dérivés de l'étain au degré d'oxydation + 2 *(composés stanneux)* de ceux qui correspondent au degré d'oxydation + 4 *(composés stanniques).*

Dans le groupe des *composés stanneux,* on peut citer l'**hydroxyde,** $Sn(OH)_2$, peu soluble dans l'eau et qui, avec les alcalis, donne des **stannites :**

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2Sn(OH)_4$$

qui ont tendance à se transformer en **stannates :**

$$Na_2Sn(OH)_4 + 2H_2O \rightarrow Na_2Sn(OH)_6 + H_2$$

$$2Na_2Sn(OH)_4 \rightarrow Sn + Na_2Sn(OH)_6 + 2NaOH.$$

Le **chlorure stanneux,** $SnCl_2$, réducteur énergique, n'est stable qu'en présence d'étain métallique. Le **sulfure,** SnS, brun, est peu soluble.

Parmi les *composés stanniques,* on notera l'**oxyde,** SnO_2, utilisé dans les verres, et dont dérive l'**acide stannique,** H_2SnO_3. On connaît aussi l'**acide orthostannique,** $Sn(OH)_4$. Le **stannate de sodium,** $Na_2Sn(OH)_6$, est utilisé dans l'industrie des colorants. Le **sulfure,** SnS_2, jaune, peu soluble dans les acides, a été utilisé comme pigment. Le composé le plus important de l'étain est certainement le **chlorure stannique,** $SnCl_4$, point de départ de la synthèse des composés organostanniques. Certains d'entre eux comme le maléate ou le dilaurate de dibutyl-étain sont utilisés pour augmenter la stabilité du polychlorure de vinyle à la

lumière et à la chaleur. D'autres composés organiques de l'étain sont utilisés comme fongicides.

Plomb

Connu et utilisé depuis la plus haute antiquité, le plomb est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre où on le trouve dans des gisements relativement concentrés. La majorité du plomb que l'on trouve dans la nature est sous forme de *sulfure* et son principal minerai est la *galène*, PbS. Souvent, le zinc et d'autres éléments plus rares comme le cuivre, l'or et l'argent accompagnent le plomb dans ses minerais.

On peut obtenir le plomb par grillage d'une partie de son sulfure, le sulfure restant servant à réduire l'oxyde formé :

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

$$2PbO + PbS \xrightarrow{800\ °C} 3Pb + SO_2.$$

Mais plus fréquemment on opère le grillage et la réduction en présence de silice et de chaux. Il se produit les réactions suivantes :

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$$

$$2PbSO_4 + 2SiO_2 \rightarrow 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

$$PbSiO_3 + CaO + CO \rightarrow Pb + CaSiO_3 + CO_2.$$

On peut purifier le plomb, comme l'étain, par fusion partielle ou par électrolyse du fluoroborate de plomb, $Pb\ (BF_4)_2$.

Le plomb est un métal mou, gris bleuté, malléable, assez mauvais conducteur de l'électricité. C'est, parmi les métaux d'usage courant, celui qui résiste le mieux à la corrosion. Il s'oxyde rapidement à l'air, mais le revêtement d'oxyde adhère bien au métal et le protège de toute oxydation ultérieure. Dans ses composés il existe aux degrés d'oxydation II et IV. Il est relativement insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, mais se dissout lentement dans l'acide nitrique. C'est un métal dont l'oxyde est amphotère. Il donne de nombreux composés minéraux et organiques.

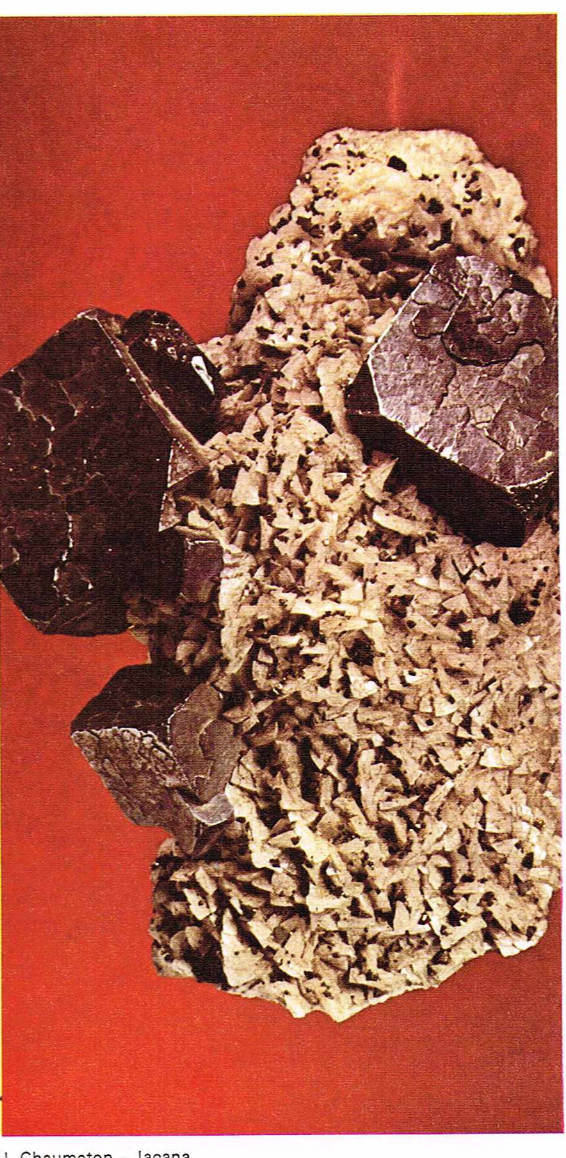
Le plomb et ses composés sont toxiques et provoquent des malaises plus ou moins graves, connus sous le nom de *saturnisme*. Le plomb est utile dans les installations nucléaires, car il forme un écran contre les rayons γ. La toxicité du plomb ne pose pas de problème en ce qui concerne son emploi dans les canalisations d'eau potable, car celle-ci renferme toujours de l'anhydride carbonique, qui provoque la formation rapide en surface d'une couche protectrice de carbonate basique insoluble.

On connaît trois *oxydes de plomb :* la litharge, le minium et le bioxyde.

La **litharge,** jaune, de formule PbO, est la forme cristalline orthorhombique qui existe à basse température sous forme quadratique de couleur rouge. Cet oxyde a des propriétés basiques et se forme directement par action de l'oxygène sur le plomb. Il se dissout à froid dans les bases alcalines. On l'utilise dans l'industrie du verre, des émaux et comme produit de base pour fabriquer d'autres composés du plomb.

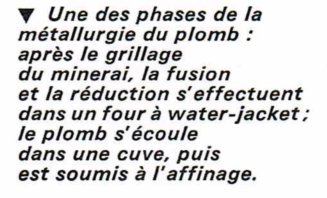
L'oxyde, Pb_3O_4, est rouge; on l'obtient en chauffant entre 350 et 500 °C le monoxyde PbO dans un four sous courant d'air. C'est un oxyde salin connu sous le nom de **minium,** utilisé dans les revêtements antirouille et dans certains mastics.

Le **bioxyde,** PbO_2, peut se préparer par action directe de l'oxygène sur le minium. On le prépare industriellement en oxydant du plomb granulé dans l'acétate de plomb en solution au moyen d'air. L'acétate basique de plomb obtenu est traité par l'anhydride carbonique, et, une fois l'oxyde de plomb précipité, l'acétate de plomb régénéré est réutilisé. La production de bioxyde de plomb a beaucoup diminué au cours des dernières années, en raison de la concurrence d'autres pigments blancs comme les oxydes de titane et de zinc. Le bioxyde de plomb se comporte comme un anhydride d'acide; il est soluble dans les alcalis et forme des *plombates,* $K_2Pb\ (OH)_6$.

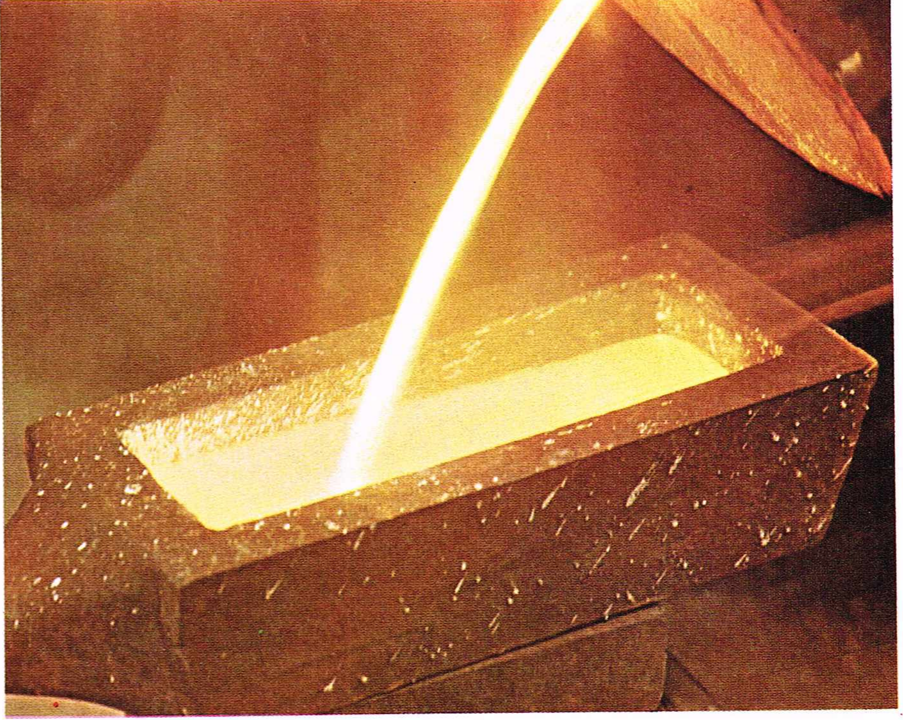


◀ ***Le principal minerai de plomb est la galène ou sulfure de plomb : ici des cristaux de galène sur de la dolomie.***

H. Chaumeton - Jacana



▼ ***Une des phases de la métallurgie du plomb : après le grillage du minerai, la fusion et la réduction s'effectuent dans un four à water-jacket ; le plomb s'écoule dans une cuve, puis est soumis à l'affinage.***



Peñarroya

▶ *Page ci-contre, cristaux de* vanadinite, *un des minerais du* vanadium*; le vanadium entre dans la composition de l'acier, qu'il rend ainsi plus résistant.*

Les sels de plomb les plus importants correspondent au degré d'oxydation + 2, qui est le plus stable. Les **halogénures,** $PbCl_2$, PbI_2 et $PbBr_2$, sont tous peu solubles. Le **sulfate,** $PbSO_4$, est peu soluble dans l'eau mais légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré avec formation de $Pb(HSO_4)_2$. Les **silicates de plomb** entrent dans la composition de certains verres. Le **chromate de plomb,** $PbCrO_4$, est utilisé comme pigment jaune résistant à l'oxydation.

Le **carbonate de plomb,** $PbCO_3$, a une certaine importance sous forme de carbonate basique :

$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

qui constitue la *céruse,* pigment blanc utilisé dans les peintures. On l'obtient facilement en faisant passer des vapeurs d'acide acétique, de l'air et de l'anhydride carbonique sur du plomb :

$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 \rightarrow 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow Pb(OH)(CH_3COO) + CH_3COOH$$

$$6Pb(OH)(CH_3COO) + 2CO_2 \rightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$

Le **sulfure,** PbS, noir, est insoluble dans les acides concentrés; il se dissout seulement en présence d'un oxydant puissant susceptible de le transformer en sulfate.

Les composés organométalliques du plomb, et principalement le **plomb tétraméthyle,** $Pb(CH_3)_4$ et le **plomb tétraéthyle,** $Pb(C_2H_5)_4$, constituent, après les batteries d'accumulateurs, le deuxième débouché économique du plomb. On les prépare par action du chlorure d'éthyle (ou de méthyle) sur l'alliage plomb-sodium. Ils sont utilisés comme agents antidétonants dans les essences. Parmi les autres composés organiques du plomb, les sels de plomb des acides organiques sont utilisés comme siccatifs pour les peintures, et les savons de plomb (qui sont des sels d'acides gras à longue chaîne) entrent dans la composition de certaines graisses lubrifiantes.

Groupe VA

Le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta) forment le groupe VA. Ce sont des métaux de couleur gris acier qui fondent à température élevée. Le plus abondant, le plus diffusé et celui qui a la plus grande importance pratique est le vanadium qui, au degré d'oxydation + 5, présente des analogies avec le phosphore. Ces éléments ont généralement le degré d'oxydation + 5, typique de ce groupe, mais ils présentent aussi des composés à degré d'oxydation inférieur (tendance qui diminue avec l'augmentation de la masse atomique). Le rayon atomique du niobium est pratiquement identique à celui du tantale. Les deux éléments sont très proches l'un de l'autre et leurs composés présentent des analogies notables.

▼ *Tableau des propriétés des éléments du* groupe VA.

Eléments du groupe VA

Propriétés	Vanadium	Niobium	Tantale
Numéro atomique	23	41	73
Masse atomique	50,95	92,91	180,95
Rayon atomique (en Å)	1,23	1,34	1,34
Configuration électronique	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$
Densité	6,1	8,4	16,6
Point de fusion (en °C)	1715	2400	3010
Point d'ébullition (en °C)	≃ 3500	3300	≃ 5425

Vanadium

Les minerais de vanadium sont la *vanadinite,* $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, la *patronite,* VS_4, et la *carnotite, vanadate d'uranyle et de potassium.* On trouve aussi le vanadium dans les cendres de certains végétaux, dans les bitumes et dans les pétroles.

On obtient le métal par réduction de l'oxyde par le calcium (en présence de chlorure de calcium pour fluidifier les scories), l'oxyde résultant du grillage du sulfure :

$$V_2O_5 + 5Ca + 5CaCl_2 \rightarrow 2V + 5CaO \cdot CaCl_2.$$

Le vanadium brut peut être raffiné par réduction de son chlorure par l'hydrogène.

Le métal pur fond à 1 715 °C et possède d'excellentes caractéristiques mécaniques, mais de petites quantités d'impuretés (oxygène, azote, hydrogène) le rendent dur et cassant. On l'utilise en alliage avec l'acier, qu'il rend plus dur et plus résistant.

Le principal composé est le **pentoxyde** ou **anhydride vanadique,** V_2O_5; c'est un solide rouge-brun qui se dissout dans l'eau avec une réaction acide. En fonction du pH de la solution, il se forme différents **acides vanadiques** : en solution fortement alcaline, il se forme l'**orthovanadate** ($Na_3VO_4 \cdot H_2O$), puis, vers pH = 9, le **métavanadate,** $NaVO_3$. L'addition de NH_4Cl à une solution d'orthovanadate de sodium donne un précipité de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 à partir duquel on prépare V_2O_5. L'anhydride vanadique est un catalyseur important dans de nombreuses synthèses organiques et dans l'oxydation de SO_2.

Le vanadium peut présenter en outre les degrés d'oxydation + 4, + 3 et + 2 caractérisés par des colorations intenses.

Niobium

Le niobium et le tantale, relativement rares, sont presque toujours associés dans leur minerai qui est un niobiotantalate complexe : $Fe[(Nb, Ta)O_3]_2$, dans lequel le fer peut être en partie remplacé par le manganèse.

On obtient le métal à partir de son pentoxyde Nb_2O_5 par aluminothermie, ou en réduisant le chlorure $NbCl_5$ par l'hydrogène. Pur, c'est un métal blanc-gris, brillant, de dureté moyenne, ayant de bonnes propriétés mécaniques mais assez peu ductile. Il est stable à l'air à la température ordinaire. On l'utilise généralement pour améliorer certaines propriétés des aciers (en particulier pour les outils de coupe). Il résiste à tous les acides, sauf l'acide fluorhydrique qui l'attaque lentement. Par contre, s'il résiste aux solutions alcalines, il est attaqué par la soude et la potasse fondues. A chaud, il brûle dans le chlore gazeux en formant le pentachlorure. Il réagit avec le soufre.

Ses composés les plus importants correspondent au degré d'oxydation + 5 (mais on connaît aussi des composés aux degrés d'oxydation + 4, + 3 et + 2). Parmi ceux-ci, il faut citer l'**orthoniobate,** Na_3NbO_4, le **métaniobate,** $NaNbO_3$, le **pentachlorure** et le **pentafluorure.**

Tantale

Le tantale s'extrait de son minerai, la *tantalite,* par fusion avec $KHSO_4$. Le produit obtenu est traité à l'eau puis à l'acide fluorhydrique et il se forme le fluorotantalate de potassium K_2TaF_7 que l'on peut séparer du sel de niobium $K_2(NbOF_5) \cdot H_2O$ peu soluble. Le fluorotantalate de potassium traité par du sodium métallique fournit le tantale :

$$K_2TaF_7 + 5Na \rightarrow Ta + 2KF + 5NaF.$$

Cet élément est gris comme le platine, dur mais ductile, très résistant aux agents chimiques; on l'utilise donc pour la fabrication de certains instruments chirurgicaux et comme filament pour les ampoules électriques. Dans certains cas, il peut se substituer au platine. A haute température, à l'air, il s'oxyde et brûle en formant le pentoxyde, Ta_2O_5. Le tantale métallique est utilisé dans certains aciers spéciaux et, pour sa résistance aux agents chimiques, dans certains appareillages employés dans l'industrie chimique.

Les principaux composés du tantale correspondent au degré d'oxydation + 5 (il faut cependant noter les **chlorures** $TaCl_4$ et $TaCl_3$). On notera le **pentoxyde,**



H. Chaumeton - Jacana

▶ *Usine de fabrication de l'***ammoniac** *: principal composé hydrogéné de l'azote, l'ammoniac est un gaz facilement liquéfiable, dont l'évaporation produit un froid intense, d'où son utilisation dans les installations frigorifiques.*

soluble seulement dans l'acide fluorhydrique, le **tantalate,** TaO_4Na_3, et les **halogénures** de formule générale TaX_5.

Il faut enfin citer les deux **carbures,** TaC et Ta_2C, très durs et utilisés dans certains aciers spéciaux pour l'outillage.

Groupe VB

L'azote (N), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le bismuth (Bi), sont tous des éléments importants et très étudiés qui constituent le groupe VB de la classification périodique. Le degré d'oxydation + 5, caractéristique de ce groupe, voit son importance diminuer lorsque la masse atomique augmente. A ce degré d'oxydation correspondent des anhydrides qui donnent naissance à des acides dont la force décroît lorsque la masse atomique augmente. L'importance et la stabilité du degré d'oxydation + 3 vont en sens inverse de la masse moléculaire, et les oxydes correspondants ont des caractères acides qui diminuent lorsque croît la masse moléculaire pour disparaître complètement avec le bismuth. Cela signifie que le comportement non métallique diminue lorsque la masse atomique augmente. On peut donc considérer comme typiquement non métalliques l'azote et le phosphore, comme semi-métalliques (ou métalloïdiques) l'arsenic et l'antimoine, et comme métallique, le bismuth.

Les plus importants sont certainement l'azote et le phosphore, éléments essentiels pour la vie des animaux et des végétaux, et dont les nombreux composés ont des applications importantes.

Azote

L'azote constitue à l'état libre les 4/5 de l'air que nous respirons. L'unique minerai d'où l'on puisse l'extraire est le *nitrate de sodium,* $NaNO_3$, dont il existe des gisements importants au Chili. On le trouve aussi largement répandu dans les composés protéiques de la matière vivante.

Pour préparer l'azote, si l'on ne désire pas qu'il soit débarrassé des gaz rares de l'air on peut éliminer l'oxygène de l'air soit en le combinant à un métal comme le cuivre :

$$2Cu + O_2 + 4N_2 \rightarrow 2CuO + 4N_2$$

ou au carbone :

$$C + O_2 + 4N_2 \rightarrow CO_2 + 4N_2$$

soit par distillation de l'air après liquéfaction.

Si l'on désire de l'azote pur, on peut l'obtenir par décomposition du nitrite d'ammonium :

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

L'azote est un gaz inodore, incolore, difficilement liquéfiable et peu soluble dans l'eau. La stabilité de la molécule biatomique N_2 rend l'azote très peu réactif et on l'utilise comme gaz inerte dans de nombreuses réactions chimiques. A l'état liquide, il est utilisé comme source de froid. Il entre dans des synthèses industrielles de grande importance comme celles de l'ammoniac, de l'acide nitrique, de l'urée et de la cyanamide calcique. Malgré sa faible réactivité, l'azote, dans certains cas, à la température ordinaire ou plus facilement à chaud, réagit directement avec les éléments pour former des nitrures. La plupart de ceux-ci réagissent avec l'eau en libérant de l'ammoniac :

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3.$$

Les composés de l'azote avec l'hydrogène

Le principal composé est certainement l'**ammoniac,** NH_3, que l'on obtient industriellement, directement par action de l'azote sur l'hydrogène :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3.$$

Il s'agit d'une réaction exothermique avec diminution d'entropie, favorisée par une pression élevée et une température basse. Elle est catalysée par des oxydes de fer (Fe_3O_4) activés par des oxydes alcalins (CaO, MgO, Al_2O_3, K_2O, etc.). Les procédés industriels actuels utilisent des pressions de 250 à 300 bars et des températures de l'ordre de 500 °C. L'ammoniac est utilisé pour la plus grande partie dans l'industrie des engrais, dans la synthèse de l'urée et du phosphate d'ammonium et dans la préparation de composés organiques azotés (acrylonitrile, amines, etc.).



Montecatini - Edison

On peut aussi préparer l'ammoniac par hydrolyse de certains nitrures métalliques :

$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$$

et de la cyanamide calcique :

$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + CaCO_3$$

mais ces modes de préparation ne sont plus utilisés dans l'industrie.

L'ammoniac est un gaz à odeur caractéristique, irritant, facilement liquéfiable. En raison de la polarité de sa molécule, l'ammoniac est un excellent solvant de différents sels minéraux. Il se dissout facilement dans l'eau, à laquelle il confère une réaction basique en raison des équilibres suivants :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

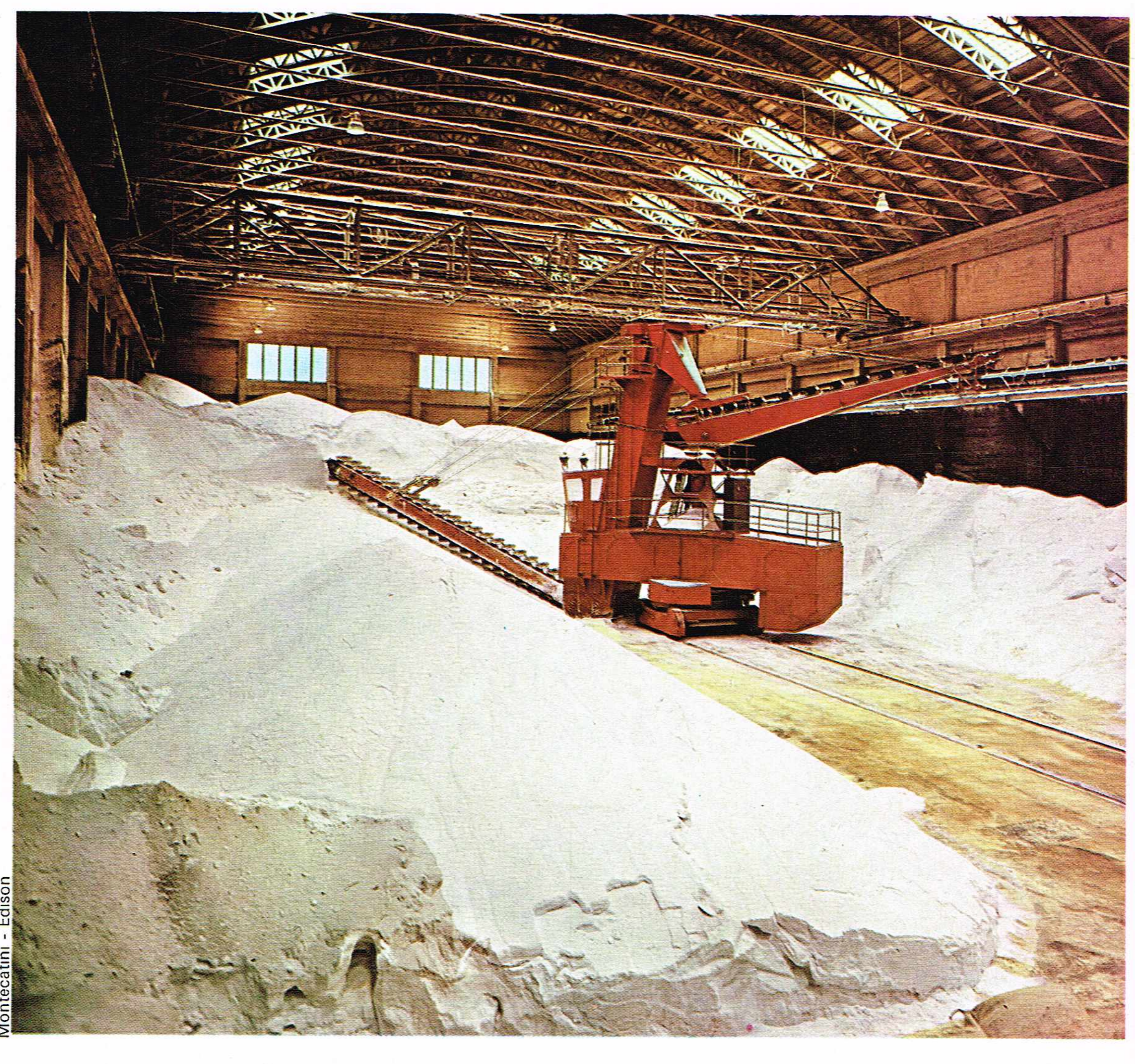
Par évaporation, l'ammoniac produit un froid intense, d'où son emploi dans les appareils frigorifiques.



Eléments du groupe VB					
Propriétés	**Azote**	**Phosphore**	**Arsenic**	**Antimoine**	**Bismuth**
Numéro atomique	7	15	33	51	83
Masse atomique	14,008	30,975	74,91	121,76	209,00
Rayon atomique (en Å)	0,74	1,10	1,21	1,41	1,52
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Densité	0,81	1,85 (blanc)	5,73	6,70	9,80
Point de fusion (en °C)	− 210	44,1 (blanc)	816,5	630	271
Point d'ébullition (en °C)	− 195,8	280 (blanc)	633	1640	1560

◀ *Tableau des propriétés des éléments du* groupe VB.

▶ *Le sulfate d'ammonium est l'engrais ammoniacal le plus anciennement utilisé : il fournit aux plantes le complément d'azote nécessaire à leur bonne croissance.*



Montecatini - Edison

L'ammoniac, par ses propriétés physiques et chimiques, a beaucoup d'analogies avec l'eau : chaleur de fusion et chaleur massique anormalement élevées, formation de liaisons hydrogène, réaction avec les métaux, etc.

L'ammoniac gazeux brûle dans l'oxygène (réaction explosive entre certains rapports des concentrations), mais, en présence de catalyseurs appropriés, on peut l'oxyder à l'air avec formation d'oxyde d'azote qui sert ensuite à la fabrication de l'acide nitrique. Enfin, il réagit facilement avec les halogènes.

L'**hydroxyde d'ammonium,** ou **ammoniaque,** donne de nombreux sels par réaction avec les acides. Ces sels d'ammonium ont un comportement assez similaire à celui des sels de potassium, comme pouvaient le laisser prévoir les rayons ioniques presque identiques de l'ammonium et du potassium.

Le **chlorure d'ammonium,** NH_4Cl, sous-produit du procédé Solvay, est utilisé dans de nombreuses synthèses. Le **nitrate** et le **sulfate d'ammonium,** NH_4NO_3 et $(NH_4)_2\,SO_4$, sont très utilisés comme engrais, et le nitrate d'ammonium entre dans la fabrication de certains explosifs. On citera encore le **carbonate d'ammonium,** $(NH_4)_2\,CO_3$, le **bicarbonate,** NH_4HCO_3, et le **sulfure,** $(NH_4)_2\,S$.

En substituant les atomes d'hydrogène de l'ammoniac par des groupes alkyle, on obtient des **amines,** par exemple l'**éthylamine** (CH_3—CH_2—NH_2), la **diéthylamine** $(CH_3—CH_2)_2\,NH$, la **triéthylamine** $(CH_3—CH_2)_3\,N$. La basicité de ces composés organiques est supérieure à celle de l'ammoniac.

Par substitution de l'hydrogène par des métaux, on obtient des **amidures,** par exemple l'**amidure de sodium,** $NaNH_2$:

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

qui est utilisé dans les synthèses minérales et organiques.

Un autre composé hydrogéné de l'azote ayant une certaine importance est l'**hydrazine,** N_2H_4, que l'on prépare par oxydation de l'ammoniac par le chlore en solution alcaline :

$$NH_3 + NaOCl \rightarrow NH_2Cl + NaOH$$

$$NH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow NH_2—NH_2 + NH_4Cl.$$

C'est un liquide qui peut se combiner à l'eau en donnant l'**hydrate d'hydrazonium** $[NH_2—NH_3]\,OH$, qui est une base faible et qui se combine aux acides pour donner les sels d'hydrazonium. C'est un réducteur énergique qui s'oxyde à l'air et que l'on utilise comme carburant pour les fusées.

L'**hydroxylamine,** NH_2OH, est un composé utilisé en chimie organique pour former des oximes avec les aldéhydes et les cétones. C'est un solide qui se dissout dans l'eau en lui conférant une forte réaction alcaline. Il se décompose à chaud avec une réaction explosive. En solution aqueuse, on peut l'obtenir en neutralisant par $Ba\,(OH)_2$ le sulfate d'hydroxylamine obtenu par action de l'acide sulfurique sur le nitrométhane :

$$CH_3NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_3OH)\,HSO_4 + CO$$

$$(NH_3OH)HSO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow NH_2OH + BaSO_4 + 2H_2O.$$

L'**acide azothydrique,** HN_3, peut s'obtenir par action de l'acide nitreux sur l'hydrazine :

$$H_2N—NH_2 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O.$$

C'est un liquide d'odeur pénétrante, très explosif. Il se comporte comme un acide faible et ses sels avec les métaux lourds sont utilisés comme agents détonants.

Les composés avec les halogènes

Ils répondent à la formule générale NX_3. Le fluorure est gazeux, le chlorure liquide et l'iodure solide. Ils sont tous explosifs.

Les composés oxygénés de l'azote

Ils ont une grande importance industrielle pour certains d'entre eux. Il existe cinq oxydes d'azote correspondant aux cinq degrés d'oxydation : + 1, + 2, + 3, + 4 et + 5, et qui sont respectivement : le *protoxyde d'azote,* N_2O, l'*oxyde,* NO, le *trioxyde (anhydride nitreux),* N_2O_3, le *bioxyde,* NO_2 et le *pentoxyde (anhydride nitrique),* N_2O_5. Les deux premiers ne réagissent pas avec l'eau pour donner des acides, les autres donnent des acides dont la force augmente avec le degré d'oxydation de l'azote.

Le **protoxyde d'azote,** N_2O, peut être obtenu par chauffage du nitrate d'ammonium :

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O.$$

C'est un gaz incolore, inodore, soluble dans l'eau et l'alcool, explosif en mélange avec l'hydrogène. Inhalé, il agit comme un narcotique, et il est utilisé comme anesthésique. Il lui correspond théoriquement l'**acide hyponitreux,** $H_2N_2O_2$, solide, explosif, mais qui ne se forme pas par action directe de l'eau sur l'oxyde. Les sels de cet acide sont fabriqués par réduction énergique des nitrites; ils peuvent être neutres ou posséder un atome d'hydrogène (sels acides).

L'**oxyde (monoxyde) d'azote,** NO, est le principal produit de la réduction des acides nitreux et nitrique :

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

On l'obtient industriellement en oxydant l'ammoniac à l'air, à 600 °C, en présence de catalyseur au platine-rhodium :

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O.$$

C'est un gaz incolore, soluble dans l'eau et dans les solutions de sulfate ferreux où il se forme un complexe du fer, ($FeNOSO_4$). Il se combine très rapidement à l'oxygène de l'air pour donner l'oxyde NO_2, de couleur rouge (vapeurs rousses). Il peut être réduit par l'hydrogène en présence de catalyseur pour fournir l'ammoniac et l'hydroxylamine. C'est l'anhydride d'un acide hypothétique de formule $H_2N_2O_3$, mais qui n'a jamais été isolé.

Le **trioxyde (sesquioxyde) d'azote** ou **anhydride nitreux,** N_2O_3, est un gaz qui se forme dans la fabrication industrielle de l'acide nitrique et qui provient de la réaction du monoxyde sur le bioxyde :

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3.$$

Au laboratoire, le mélange $NO + NO_2$ peut être obtenu par action de l'acide nitrique sur l'anhydride arsénieux.

Le sesquioxyde d'azote est un liquide bleu indigo, bouillant à + 3 °C, donc gazeux à la température ordinaire. Il est très instable et se décompose aisément en monoxyde d'azote et en bioxyde d'azote. Par réaction avec l'eau, à froid, il donne l'acide nitreux :

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2.$$

Cet acide n'existe qu'en solution très diluée et tend à se décomposer en acide nitrique et oxyde d'azote :

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO.$$

Par contre, ses sels, les **nitrites,** sont stables, et les nitrites alcalins sont obtenus par action d'un mélange équimoléculaire de $NO + NO_2$ sur une solution de carbonate; ainsi :

$$NO + NO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + CO_2.$$

Parmi les nitrites, tous solubles dans l'eau, sauf le nitrite d'argent, le plus important est probablement le **nitrite de sodium,** $NaNO_2$, employé pour la synthèse des colorants azoïques. Les nitrites peuvent se comporter soit comme oxydants, soit comme réducteurs. Par réaction avec l'acide sulfurique dilué, les nitrites dégagent du bioxyde d'azote et du monoxyde d'azote.

Le cation nitrosyle NO^+ présent dans la structure de la molécule d'acide nitreux peut se trouver en combinaison avec des anions comme le **chlorure,** NOCl, le **sulfate,** NO (HSO_4), et le **perchlorate,** NO (ClO_4).

Le **bioxyde d'azote** ou **peroxyde d'azote,** NO_2, est un liquide incolore, bouillant à 21 °C. Par chauffage entre sa température d'ébullition et 150 °C, il se dimérise en tétroxyde, N_2O_4 :

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

Le bioxyde et le tétroxyde d'azote existent en équilibre et peuvent être obtenus par action de l'oxygène sur le monoxyde d'azote :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

ou par chauffage du nitrate de plomb :

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2.$$

La coloration brune que prend le mélange gazeux, $NO_2 + N_2O_4$, dépend de la quantité de N_2O_4 qu'il renferme. En effet, NO_2 est coloré, alors que N_2O_4 est incolore.

En présence d'eau, le bioxyde d'azote donne une solution acide constituée par un mélange d'acides nitreux et nitrique :

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3.$$

Le bioxyde d'azote est un oxydant; par exemple, il peut oxyder l'hydrogène sulfuré en soufre :

$$H_2S + NO_2 \rightarrow NO + H_2O + S.$$

L'anhydride nitrique ou **pentoxyde d'azote,** N_2O_5, est obtenu au laboratoire par distillation d'acide nitrique fumant sur un déshydratant énergique comme P_2O_5. C'est un solide cristallin incolore, facilement décomposable :

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2\ O_2$$

Il explose par chauffage. C'est un oxydant énergique et qui, avec l'eau, forme l'acide nitrique (réaction exothermique) :

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NO_3H.$$



Rhône-Poulenc. Service A.T.C.

▲ ***Atelier de production de l'acide nitrique à l'usine Rhône-Poulenc de Rouen-Grand-Quevilly.***

L'**acide nitrique** est le plus important des acides renfermant de l'azote, et c'est un des acides minéraux les plus utilisés. Pendant un temps, la seule source d'acide nitrique était constituée par les nitrates que l'on trouve en abondance au Chili. Ces nitrates étaient traités par l'acide sulfurique :

$$NO_3Na + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4.$$

La difficulté d'importer les nitrates du Chili en période de guerre a incité l'industrie à réaliser la synthèse de l'acide nitrique à partir de l'azote et de l'oxygène de l'air. L'acide nitrique a en effet une importance très grande dans la synthèse de nombreux explosifs. La synthèse directe qui consisterait à faire réagir l'azote sur l'oxygène en présence d'un arc électrique étant trop onéreuse, on part de l'ammoniac.

L'oxydation de l'ammoniac se fait entre 800 et 950 °C sur un catalyseur constitué par des toiles métalliques formées de 90 % de platine et 10 % de rhodium :

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O.$$

Il faut éviter que l'ammoniac ne soit en excès dans le mélange air-ammoniac pour ne pas produire la réaction indésirable suivante :

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O.$$

Il faut aussi que la vitesse de passage du courant gazeux sur le catalyseur soit assez faible pour qu'il ne sorte pas du réacteur de l'ammoniac non transformé qui réagirait sur l'oxyde d'azote formé selon :

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O.$$

Dans une seconde étape du procédé, le monoxyde d'azote est oxydé en bioxyde d'azote :

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2.$$

Cette opération nécessite une température inférieure à la première et un excès d'air.

La dernière étape du procédé consiste en l'absorption du bioxyde d'azote dans l'eau :

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO.$$

On obtient ainsi de l'acide à 60-65 %. Après oxydation du NO accompagnant l'acide nitrique dans cette dernière étape, on obtient d'une part l'acide et d'autre part un gaz de queue qui contient de l'azote, de l'oxygène, de la vapeur d'eau et une certaine quantité d'oxyde d'azote que l'on détruit, pour éviter la pollution de l'air, en le faisant passer avec du méthane (ou des gaz de raffinerie) sur un catalyseur :

$$CH_4 + 2NO_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

▼ *Les sels de l'acide nitrique, les* **nitrates** *(ici, nitrate de potassium en lumière polarisée), sont tous solubles dans l'eau.*

Ermie - Jacana

On peut obtenir l'acide nitrique concentré en le distillant sur de l'acide sulfurique ; la simple distillation ne permet pas de dépasser la composition de l'azéotrope, qui correspond à 68 % de HNO_3 dans le mélange HNO_3-H_2O. On peut remplacer l'acide sulfurique par une solution de nitrate de magnésium.

L'acide nitrique pur se décompose lentement dès la température ordinaire :

$$4HNO_3 \rightarrow 2H_2O + 2N_2O_4 + O_2.$$

Il constitue l'*eau-forte* des anciens graveurs. Il peut attaquer de nombreux métaux en formant des nitrates et en se réduisant en oxyde d'azote, en sous-oxyde d'azote et parfois en ammoniac. Notons la réaction avec le cuivre :

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

L'acide nitrique est un oxydant puissant.

Inactif à l'état concentré vis-à-vis de certains métaux, l'acide nitrique peut, par contre les attaquer à l'état dilué. C'est le phénomène de *passivation*. Ainsi le fer, mis en contact avec de l'acide concentré, se passive et devient alors inattaquable par l'acide dilué. On peut faire cesser cet état de passivation en touchant le métal, avec un fil de cuivre par exemple. Il se forme ainsi localement une pile fer-cuivre qui amorce la dissolution de la pellicule de fer passive dans l'acide dilué. Cette pellicule est un film invisible d'oxyde de fer.

Les sels de l'acide nitrique, les **nitrates,** sont tous solubles dans l'eau. Les nitrates alcalins et alcalino-terreux se décomposent à température élevée en **nitrites** et en oxygène :

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2.$$

Les nitrates des métaux dont les nitrites sont instables donnent directement l'oxyde par chauffage. C'est le cas du nitrate de fer qui donne Fe_2O_3 et du bioxyde d'azote. Le nitrate d'argent fond sans se décomposer et ne se transforme pas en nitrite par chauffage.

L'acide nitrique réagit sur l'acide chlorhydrique et donne du chlore et du monoxyde d'azote :

$$3HCl + HNO_3 \rightarrow 3/2Cl_2 + NO + 2H_2O.$$

Il se forme aussi un peu de chlorure de nitrosyle (NOCl), qui résulte de l'action du chlore sur NO. Le mélange formé par une partie d'acide nitrique et trois parties d'acide chlorhydrique est appelé *« eau régale ».* Ce liquide attaque tous les métaux et en particulier l'or et le platine.

Phosphore

Le phosphore est assez abondant dans l'écorce terrestre, qui en renferme 0,13 %. En raison de sa grande réactivité, on ne le trouve jamais à l'état libre. On le trouve le plus souvent à l'état de phosphates divers, dont les plus importants sont la *phosphorite,* $Ca(PO_4)_2$, et les *apatites* de formule générale :

$$3Ca(PO_4)_2 \cdot CaX_2, \quad \text{où} \quad X_2 = F_2, Cl_2, O, (OH)_2, CO_3,$$

et parmi lesquelles les *fluoroapatites* sont les plus répandues. On trouve aussi le phosphore dans les os d'où on l'a extrait pendant longtemps. Le phosphore est un constituant important des végétaux, et il entre dans la composition d'engrais importants.

On peut obtenir le phosphore en traitant le phosphate de calcium par la silice et le carbone vers 1 500 °C à l'arc électrique :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3CaSiO_3 + 5CO + 1/2P_4.$$

Les vapeurs de phosphore et d'oxyde de carbone sont recueillies dans de l'eau où le phosphore blanc se condense. Le phosphore peut être purifié par distillation fractionnée sous anhydride carbonique pour éviter son oxydation. On peut aussi le recristalliser dans le sulfure de carbone. Le phosphore se volatilise sous forme de molécules tétra-atomiques (P_4), partiellement dissociées au-dessus de 800 °C en molécules biatomiques (P_2) et qui se condensent dans l'eau sous forme de phosphore blanc. On connaît en effet trois variétés du phosphore : les phosphores blanc, rouge et noir.

Le *phosphore blanc* est un solide blanc jaunâtre, très toxique, mou comme de la cire, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques comme le sulfure de carbone et le benzène. Il fond à 44,1 °C et s'enflamme spontanément à l'air ; on le conserve donc sous l'eau où

il est protégé de l'oxydation. Il se combine violemment avec pratiquement tous les éléments, excepté l'azote et le carbone. Dans l'obscurité, il présente le phénomène de phosphorescence, caractéristique liée à son oxydation.

A chaud, il peut décomposer l'eau avec production d'hydrogène :

$$P_4 + 16H_2O \xrightarrow{600\,°C} 4H_3PO_4 + 10H_2.$$

Chauffé vers 250-300 °C, en l'absence d'air, le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge.

Le *phosphore rouge* est moins toxique et moins oxydable que le phosphore blanc; il ne se dissout pas dans le sulfure de carbone et ne présente pas le phénomène de phosphorescence. On l'utilise pour les feux d'artifice et la fabrication des allumettes. Le phosphore rouge fond à 590 °C; sa densité (2,18) est plus élevée que celle du phosphore blanc (1,85). Le phosphore rouge est un composé polymérique.

Le *phosphore noir* est un solide grisâtre à l'éclat métallique. On l'obtient en chauffant du phosphore blanc à 200 °C sous de très fortes pressions ou en opérant à la pression atmosphérique, mais en présence de mercure agissant comme catalyseur. Il a une structure covalente tridimensionnelle. Cette forme, de densité plus élevée (2,70), ressemble au graphite par sa structure lamellaire.

Composés du phosphore et de l'hydrogène

Parmi les composés hydrogénés du phosphore, il faut citer l'hydrogène phosphoré, PH_3, et la *diphosphine*, P_2H_4, correspondant respectivement à l'ammoniac et à l'hydrazine, mais beaucoup moins stables.

L'**hydrogène phosphoré**, PH_3, peut s'obtenir par action du phosphore blanc sur les alcalis dilués à chaud :

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

ou par action de l'eau sur les phosphures :

$$AlP + 3H_2O \rightarrow PH_3 + Al(OH)_3.$$

C'est un gaz d'odeur désagréable et caractéristique, très toxique, facilement inflammable.

Les hydrogènes peuvent être remplacés par des radicaux organiques; on obtient alors des **alkyl-phosphines**, PR_3, dont certaines ont un intérêt en synthèse organique et en catalyse.

La **diphosphine**, $H_2P—PH_2$, se forme en même temps que PH_3; c'est un liquide spontanément inflammable.

Les **phosphures** se forment par réaction directe du phosphore avec de nombreux éléments plus électropositifs que lui :

$$4Al + P_4 \rightarrow 4AlP.$$

Avec de l'eau ou des acides dilués, les phosphures de métaux alcalins et alcalino-terreux donnent de la phosphine; les autres ont les caractères de composés intermétalliques et sont utilisés en métallurgie comme désoxydants.

Dérivés halogénés du phosphore

Le phosphore donne avec les halogènes des composés de formules générales PX_3 *(trihalogénure)*, PX_5 *(pentahalogénure)* et POX_3 *(oxyhalogénure)*, qui ont une grande importance, surtout les chlorures.

Le **trichlorure de phosphore**, PCl_3, est un liquide d'odeur piquante. On l'obtient par action directe du chlore sur le phosphore rouge pris en excès :

$$P + 3/2Cl_2 \rightarrow PCl_3.$$

Le **pentachlorure de phosphore**, PCl_5, s'obtient par action du chlore sur le trichlorure, mais on pourrait aussi l'obtenir par action de chlore en excès sur le phosphore rouge. On l'utilise en chimie organique pour substituer un atome de chlore à un groupement —OH dans une molécule :

$$CH_3—CH_2OH + PCl_5 \rightarrow CH_3—CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

L'**oxychlorure de phosphore**, $POCl_3$, se forme par oxydation de PCl_3. En pratique, on le prépare par action du chlore et de l'eau sur PCl_3 :

$$PCl_3 + H_2O + Cl_2 \rightarrow POCl_3 + 2HCl.$$

C'est le chlorure d'acide de l'acide orthophosphorique H_3PO_4. C'est un agent de chloruration et aussi le point de départ de macromolécules dérivant du phosphore.

Parmi les composés oxygénés du phosphore, les plus importants sont ceux qui renferment le phosphore aux degrés d'oxydation + 3 et + 5. Ce sont tous des anhydrides d'acides, et la force des acides qu'ils engendrent augmente avec le degré d'oxydation.

L'**oxyde** P_2O_3 que l'on obtient à partir du phosphore blanc par combustion dans l'air en défaut, est un solide blanc. La molécule a en réalité une structure dimérique P_4O_6. A l'abri de l'air, vers 210 °C, l'oxyde P_4O_6 se dismute :

$$2P_4O_6 \rightarrow 3P_2O_4 + 2P.$$

Sous l'action de l'eau, il donne l'acide orthophosphoreux :

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3.$$

C'est un composé très réducteur qui peut fixer de l'oxygène en donnant l'oxyde P_4O_{10}.

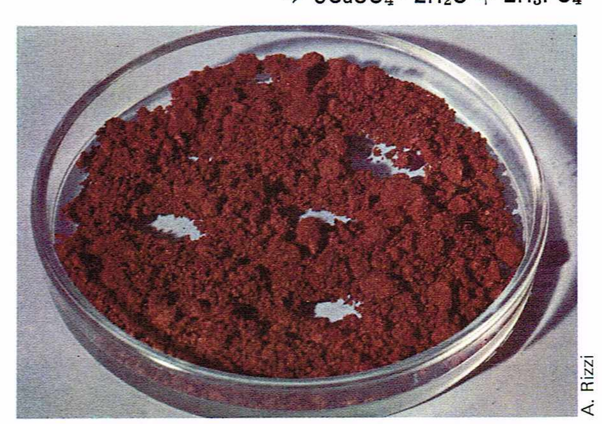
L'**anhydride phosphorique**, P_2O_5, se forme par combustion du phosphore dans un excès d'air. C'est un des déshydratants les plus énergiques que l'on connaisse. Avec l'eau, il donne les acides métaphosphorique HPO_3 et orthophosphorique H_3PO_4 :

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4.$$

A l'état de vapeur, il a une structure dimère de formule P_4O_{10}. En raison de sa grande affinité pour l'eau, l'anhydride phosphorique est utilisé pour déshydrater les gaz et pour préparer certains anhydrides à partir des acides correspondants.

L'**acide orthophosphorique** est obtenu en traitant un phosphate par l'acide sulfurique :

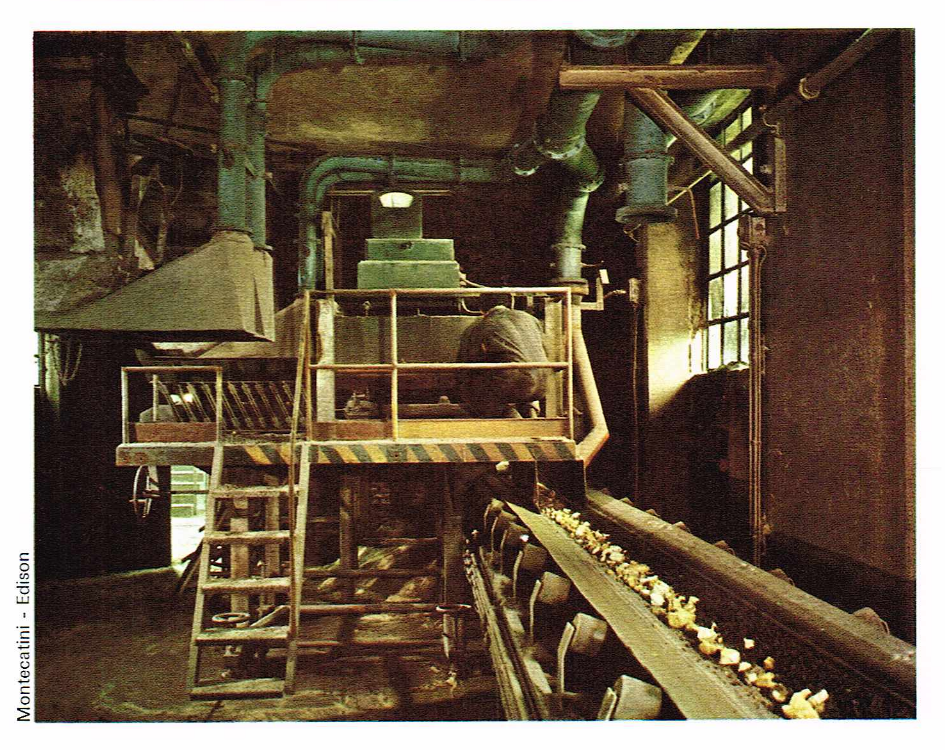
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_3PO_4$$



A. Rizzi

◄ *Un échantillon de* **phosphore rouge.** *Moins toxique et moins oxydable que le phosphore blanc, on l'utilise pour les feux d'artifice et la fabrication des allumettes.*

▼ *Un des stades du traitement de la* **phosphorite**, *un des principaux minerais de phosphore.*



Montecatini - Edison

▶ *Mine de* **phosphates** *près de Thiès, au Sénégal.*

Titus



▼ ***Filtre UCEGO*** *utilisé dans un atelier de production* **d'acide phosphorique** *à l'usine Rhône-Poulenc de Rouen-Grand-Quevilly.*

Rhône-Poulenc. Service A.T.C.

ou, si l'on désire un produit de plus haute pureté, en passant par le phosphore et l'anhydride phosphorique selon le schéma :

$$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{C + SiO_2} P \xrightarrow{O_2} P_2O_5 \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4.$$

C'est un solide facilement fusible, très soluble dans l'eau, à laquelle il confère une réaction acide. Par chauffage, il perd de l'eau et se transforme en **acide pyrophosphorique,** $H_4P_2O_7$.

Les sels de l'acide phosphorique, les **phosphates,** peuvent être neutres ou posséder encore des hydrogènes acides (par exemple Na_3PO_4, Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4). Parmi les phosphates neutres, seuls les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres ne se dissolvent que dans les acides minéraux. Les phosphates neutres et acides de sodium et d'ammonium sont importants dans l'industrie textile, et pour diminuer la dureté des eaux. Les phosphates mono- et disodique servent à la préparation des polyphosphates de sodium. Ces derniers sont utilisés pour le blanchiment : leur hydrolyse maintient un pH basique nécessaire au milieu lessiviel, et les fibres textiles résistent mieux à ce milieu qu'à celui des carbonates alcalins.

Le principal débouché des phosphates se trouve dans les engrais. La majorité de ceux-ci est obtenue en traitant l'apatite par l'acide sulfurique. On obtient par ce traitement un mélange de phosphates divers et de sulfate de calcium, connu sous le nom de *superphosphate :*

$$Ca_3\,(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2CaHPO_4 + CaSO_4$$
$$Ca_3\,(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca\,(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Le guano, la farine d'os et de poisson sont également formés de quantités notables de phosphore. On utilise aussi comme fertilisants les scories de déphosphatation, résidus du procédé Thomas de la préparation du fer.

Les autres oxydes et acides correspondant à des degrés d'oxydation inférieurs du phosphore n'ont pas l'importance des précédents.

Arsenic

L'arsenic est très disséminé dans la nature; on le trouve à l'état de *sulfures* As_2S_2 *(réalgar)* et As_2S_3 *(orpiment)*, d'*arséniures* NiAs, C_0As_2; le principal minerai est une *arséniopyrite*, le *mispickel*, de formule FeAsS. Les *pyrites* FeS_2 renferment souvent de l'arsenic.

On peut obtenir l'arsenic par réduction de son oxyde par le carbone :

$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow 4As + 3CO_2$$

ou par chauffage du mispickel à l'abri de l'air :

$$FeAsS \rightarrow FeS + As.$$

La majorité de la production d'arsenic est utilisée sous forme d'arséniate de plomb ou de calcium pour combattre l'anthonome du cotonnier, et sous forme d'arsénite de cuivre + acétate de cuivre, comme insecticide. L'arsenic élémentaire est utilisé dans la fabrication des « plombs » de chasse.

L'*arsenic métallique* est un solide cristallin gris acier, brillant, peu conducteur de l'électricité et de la chaleur. Il existe en outre deux variétés allotropiques de l'arsenic : l'*arsenic amorphe* ou *vitreux* et l'*arsenic jaune*. Le métal n'a pas de point de fusion, il se sublime. La nature cassante de ce métal fait qu'il n'a pas d'application à l'état pur; on l'utilise par contre dans les alliages, et en particulier dans les alliages antifriction.

L'arsenic s'oxyde à l'air et se transforme en **trioxyde,** As_2O_3. La combustion de l'arsenic s'accompagne de fumées d'odeur alliacée caractéristique. Très électronégatif, l'arsenic peut se combiner directement à certains métaux (Zn, Mg, Co ou Pt) en donnant des arséniures. Certains de ceux-ci, comme Al_3As_2, fournissent par action de l'eau ou d'acide dilués l'**hydrogène arsénié,** AsH_3, gaz extrêmement toxique qui se dissocie, par chauffage à l'abri de l'air, en arsenic et hydrogène; la détection de l'arsenic par la méthode de Marsh est fondée sur cette dissociation. On peut encore obtenir l'hydrogène arsénié par réduction de l'acide arsénieux ou arsénique, par l'hydrogène naissant (provenant par exemple de l'action du zinc sur un acide) :

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 \rightarrow AsH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Les hydrogènes de l'hydrogène arsénié peuvent être remplacés par des radicaux organiques, et il se forme des **arsines,** ayant un certain intérêt en synthèse organique.

Les composés halogénés de l'arsenic ont une certaine analogie avec ceux du phosphore; les plus communs correspondent à la formule AsX_3, et le plus important est le **trichlorure d'arsenic,** $AsCl_3$, qui est un liquide huileux, incolore et toxique.

Parmi les composés oxygénés de l'arsenic, il faut citer l'**anhydride arsénieux,** As_2O_3, l'**anhydride arsénique,** As_2O_5, et l'**anhydride mixte,** As_2O_4. A l'anhydride arsénieux correspond l'acide arsénieux, et à l'anhydride arsénique l'acide arsénique.

L'**anhydride arsénieux,** As_2O_3, peut être obtenu par combustion de l'arsenic. C'est un solide blanc, inodore, qui se sublime à 220 °C sans fondre. On peut le réduire par des réducteurs énergiques en arsenic métallique ou bien l'oxyder en arséniate par l'iode en solution alcaline (réaction utilisée en analyse chimique) :

$$As_2O_3 + H_2O + 2OH^- \rightarrow 2H_2AsO_3^-$$

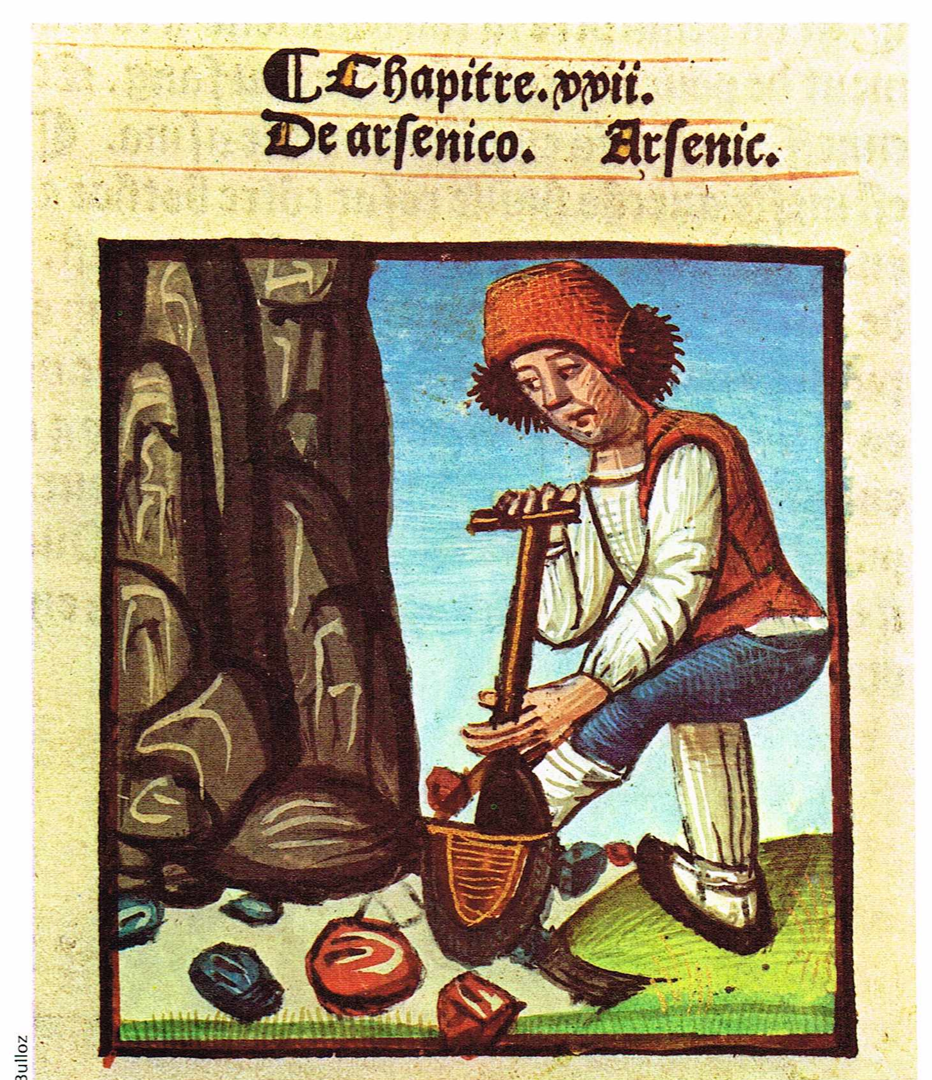
$$NaH_2AsO_3 + I_2 + 4NaHCO_3 \rightarrow Na_3AsO_4 + 2NaI + 4CO_2 + 3H_2O.$$

L'anhydride arsénieux est peu soluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les bases avec lesquelles il donne des arséniates. Il est très toxique. L'acide arsénieux H_3AsO_3 existe dans les solutions aqueuses de l'anhydride, mais n'a jamais été isolé.

L'**anhydride arsénique,** As_2O_5, s'obtient par chauffage modéré (160-200 °C) de l'acide correspondant ou à partir de l'anhydride arsénieux par l'acide nitrique fumant :

$$As_2O_3 + 4HNO_3 \rightarrow As_2O_5 + 2H_2O + 4NO_2.$$

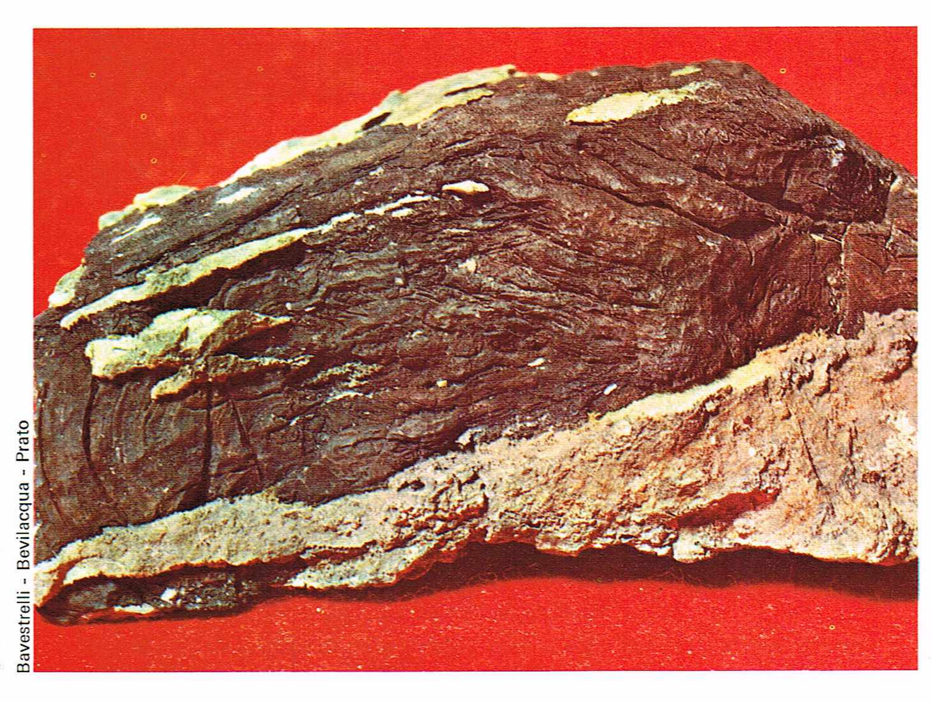
Il se dissout dans l'eau en formant l'**acide arsénique,** H_3AsO_4, que l'on peut isoler sous forme d'un solide



Bulloz

▲ L'Arsenic, *planche tirée de l'ouvrage de J. Cuba,* le Jardin de santé *(1501).*

▼ *Un échantillon d'*arsenic natif *(musée d'Histoire naturelle, Milan).*



Bavestrelli - Bevilacqua - Prato

cristallin soluble dans l'eau. Ses réactions chimiques sont très semblables à celles de l'acide phosphorique.

Il faut encore signaler les **sulfures,** As_4S_4 et As_2S_3, qui sont bien définis, et As_2S_5 instable. Ces sulfures se dissolvent facilement dans les sulfures alcalins en donnant des **thioarsénites** et **thioarséniates :**

$$As_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_3$$
$$As_2S_5 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_4.$$

Antimoine

L'antimoine est moins répandu dans la nature que l'arsenic. Son minerai est la *stibine,* Sb_2S_3, mais on le trouve aussi sous forme d'*oxyde,* Sb_2O_3, et à l'état natif. L'extraction de l'antimoine de la stibine débute par un grillage :

$$Sb_2S_3 + 9/2O_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 3SO_2;$$

l'oxyde est ensuite réduit :

$$2Sb_2O_3 + 3C \rightarrow 4Sb + 3CO_2.$$

On peut aussi réduire Sb_2O_3 par le cyanure de potassium fondu :

$$Sb_2O_3 + 3KCN \rightarrow 2Sb + 3KNCO.$$

L'élimination ultérieure des impuretés qui souillent l'antimoine se fait par fusion en présence d'oxydants.

L'antimoine a un caractère métallique plus accusé que l'arsenic. Sa forme stable est gris argenté à l'éclat métallique. C'est un métal fragile qui se pulvérise facilement. Il n'est pas altéré à l'air et brûle seulement à haute température. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique à froid et dans l'eau régale. Il se combine facilement avec les halogènes. Sa principale application est la production d'alliages, en particulier avec le plomb qu'il durcit (alliages antifriction, plaques d'accumulateurs, soudure, etc.), avec l'étain, et avec l'étain et le cuivre. L'antimoine trouve en outre des applications sous forme de ses composés. Ainsi, l'*oxyde blanc d'antimoine* est utilisé dans les verres et dans les émaux, et pour la préparation de tissus résistant au feu. Le sulfure d'antimoine est utilisé dans l'industrie du caoutchouc. Les chlorures et fluorures d'antimoine sont utilisés comme catalyseurs.

L'**hydrogène antimonié,** SbH_3, peut être obtenu par action de l'oxyde d'antimoine sur l'hydrogène naissant ou par traitement d'un antimoniure de métal électropositif par l'acide chlorhydrique :

$$Sb_2Mg_3 + 6HCl \rightarrow 2SbH_3 + 3MgCl_2.$$

C'est un gaz très toxique, d'odeur particulière, qui se décompose totalement vers 200 °C en antimoine et hydrogène.

En ce qui concerne les composés halogénés qui correspondent à la formule générale SbX_3 et SbX_5, le **trichlorure,** $SbCl_3$, est un solide mou employé pour colorer les fûts métalliques en fer ou en acier. Le **pentachlorure,** $SbCl_5$, est un liquide jaune utilisé comme agent de chloration et comme catalyseur.

Les composés oxydés de l'antimoine sont semblables à ceux de l'arsenic. Le **trioxyde,** Sb_2O_3, est obtenu par combustion de l'antimoine à l'air; il est soluble dans certains acides (chlorhydrique, tartrique, etc.) :

$$Sb_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3H_2O.$$

Avec les alcalis, il forme des **méta-antimonites,** tel $Na[SbO(OH)_2]$. Chauffé à l'air, il se transforme en **tétroxyde,** Sb_2O_4. Au trioxyde correspond l'**acide,** H_3SbO_3, qui présente un caractère amphotère et qui donne naissance par perte d'eau à l'**acide méta-antimonieux,** $HSbO_2$.

Le **pentoxyde,** Sb_2O_5, est obtenu par chauffage de l'acide antimonique; par chauffage ultérieur, cet oxyde perd de l'oxygène et se transforme en tétroxyde. L'acide correspondant, l'**acide antimonique,** H_3SbO_4, est obtenu en traitant l'antimoine métallique ou son trioxyde par l'acide nitrique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Il faut enfin citer les **sulfures d'antimoine.** Le **trisulfure,** Sb_2S_3, et le **pentasulfure,** Sb_2S_5. Le premier constitue le minerai appelé *stibine,* le second est utilisé comme pigment rouge-orangé. Ces sulfures réagissent avec le sulfure de sodium, comme l'arsenic, pour donner les **thioantimonites** et les **thioantimoniates :**

$$Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2NaSbS_2$$
$$Sb_2S_5 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_4.$$

Bismuth

Le bismuth existe à l'état naturel sous forme de *sulfure,* Bi_2S_3, dans la *bismuthine* d'où on l'extrait par un procédé similaire à celui de l'antimoine. Une partie du bismuth est obtenue en tant que sous-produit dans la métallurgie du plomb et du cuivre. Enfin, on le rencontre à l'état libre. Sa purification est effectuée par électrolyse.

Physiquement semblable à l'antimoine mais de couleur blanc rosé, c'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; sa densité à 20 °C est de 9,80; c'est un des très rares métaux dont le volume augmente lors de la solidification; il fond à 271 °C et forme de nombreux alliages à très bas point de fusion avec le plomb, l'étain et le cadmium. Il ne s'oxyde à l'air qu'à chaud et se combine directement avec les halogènes. Il se dissout seulement dans les acides nitrique et sulfurique concentrés et à chaud.

L'**hydrure,** BiH_3, ne peut être isolé à cause de son instabilité.

Les dérivés halogénés existent principalement sous la forme BiX_3 et sont hydrolysables en présence d'eau :

$$BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl + 2HCl.$$

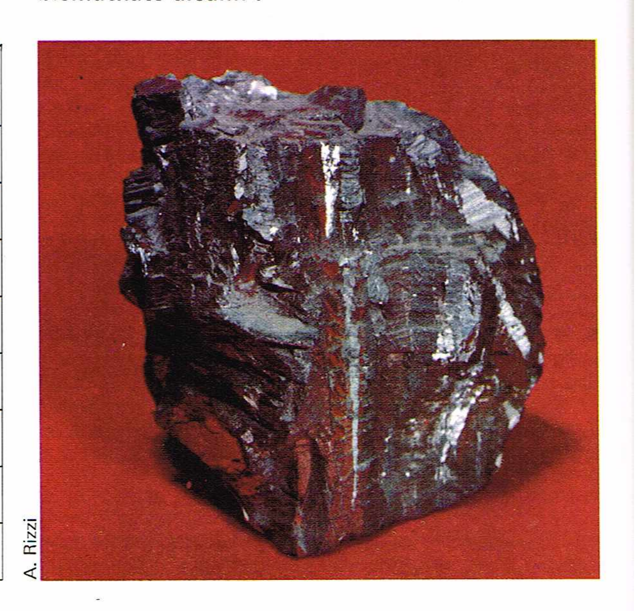
On connaît aussi le **pentafluorure,** BiF_5.

Le **trioxyde,** Bi_2O_3, a un caractère exclusivement basique et, pour cela, est insoluble dans les alcalis. L'**hydroxyde,** $Bi(OH)_3$, de nature colloïdale, s'obtient par action des alcalis à froid sur les sels de bismuth; en milieu basique, il est oxydé par le chlore en **méta-bismuthate alcalin :**

▼ A gauche, tableau des éléments du groupe VIA. A droite, un échantillon d'antimoine natif; c'est un métal fragile qui se pulvérise facilement.

Eléments du groupe VIA

Propriétés	**Chrome**	**Molybdène**	**Tungstène**
Numéro atomique	24	42	74
Masse atomique	52,01	95,95	183,86
Rayon atomique (en Å)	1,25	1,36	1,37
Configuration électronique	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
Densité	7,19	10,2	19,3
Point de fusion (en °C)	1830	2620	3380
Point d'ébullition (en °C)	2300	4800	5700


A. Rizzi

$$Bi(OH)_3 + 3KOH + Cl_2 \rightarrow KBiO_3 + 2KCl + 3H_2O.$$

Si l'on traite le métabismuthate de potassium par un acide dilué, on obtient le **pentoxyde,** Bi_2O_5, instable. Certains composés du bismuth comme le **nitrate de bismuth basique** et le **carbonate de bismuth basique** sont utilisés en pharmacologie dans le traitement des muqueuses gastro-intestinales. Certains composés organiques du bismuth sont utilisés pour le traitement des angines. Enfin, le bismuth entre dans la composition de certains catalyseurs (par exemple, celui qui est utilisé dans la synthèse de l'acrylonitrile à partir du propylène).

Groupe VIA

Le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W), qui constituent le groupe VIA de la classification périodique, sont des métaux qui fondent à très hautes températures. Les éléments de ce groupe peuvent présenter tous les degrés d'oxydation de 0 à + 6. En milieu acide, le chrome est plus stable au degré d'oxydation + 3, et en milieu alcalin au degré + 6. Le molybdène et le tungstène sont plus stables au degré d'oxydation + 6. Ces métaux peuvent former des complexes carbonyles de formule générale $Me(CO)_6$. Tous donnent des carbures très durs.

Chrome

Le chrome doit son nom au fait que ses composés sont colorés de façon intense. On prépare le chrome à partir de son minerai principal, la *chromite,* Cr_2FeO_4, qui appartient au *type spinelle,* et que l'on peut écrire $Cr_2O_3 \cdot FeO$. Les ferrochromes sont obtenus par réduction directe de la chromite au four électrique ou par aluminothermie. L'obtention de chrome pur implique une séparation préalable de l'oxyde pur :

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr.$$

Le chrome est un métal bleuté, brillant, malléable lorsqu'il a été obtenu en atmosphère privée d'oxygène. Il résiste à l'oxydation, même à chaud, et ne se dissout pas dans l'acide nitrique qui le passive. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique et se combine directement à l'azote, aux halogènes, au carbone, au silicium et au bore. Sa résistance à l'oxydation le fait utiliser pour le chromage des autres métaux. Les aciers au chrome sont durs, tenaces et inoxydables.

Dans ses composés, le chrome peut se trouver aux degrés d'oxydation + 2, + 3 et + 6. Les *dérivés chromeux* (du chrome Cr^{2+}) s'obtiennent soit par dissolution du métal dans un acide en absence d'oxygène, soit par réduction des composés chromiques :

$$CrCl_3 + 1/2H_2 \rightarrow CrCl_2 + HCl.$$

Les dérivés chromeux s'oxydent facilement à l'air en donnant des dérivés du Cr^{3+}, les dérivés chromiques.

Les *dérivés chromiques* sont les plus importants. **L'oxyde,** Cr_2O_3, est vert, mais sa teinte dépend de son mode de préparation, et, s'il est vert intense à l'état très divisé, il peut être presque noir à l'état compact. Chauffé à haute température, il devient insoluble dans les acides, et, chauffé en présence de bases alcalines, il se transforme en chromites. Fondu avec un silicate, il le colore en vert, et on l'utilise pour cette raison dans les émaux. Il a des propriétés réfractaires mais, pour cet usage, on utilise directement la chromite.

Le **sulfate de chrome,** $Cr_2(SO_4)_3$, a un comportement analogue au sel d'aluminium et peut donner un alun qui cristallise en gros octaèdres violets. En général, les sels chromiques ont une ressemblance avec les sels d'aluminium et sont utilisés comme mordants pour la teinture et le tannage des peaux.

L'**hydroxyde,** $Cr(OH)_3$, se dissout dans les bases alcalines :

$$Cr(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Cr(OH)_4]$$

et présente un comportement amphotère. Les sels chromiques peuvent donner de nombreux complexes avec l'eau, l'ammoniac, les amines, par exemple :

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3.$$

Au degré d'oxydation + 6 devrait correspondre l'**acide chromique,** H_2CrO_4, qui n'existe pas à l'état libre. On connaît par contre son anhydride, l'**anhydride chromique,** CrO_3, que l'on obtient en traitant le bichromate de sodium par l'acide sulfurique. Il forme des aiguilles rouges solubles dans l'eau. C'est un oxydant assez énergique. Il faut aussi noter les sels de l'acide chromique, les **chromates.** Les chromates alcalins sont obtenus directement à partir du minerai (la chromite) que l'on calcine vers 1 000-1 100 °C en présence de carbonate de sodium :

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2.$$

Les chromates sont généralement jaunes. Le chromate de plomb, insoluble, est utilisé comme pigment.

En milieu acide, les chromates alcalins contiennent les ions $(CrO_4)^{2-}$ et $(Cr_2O_7)^{2-}$, ion condensé de l'acide bichromique $2CrO_3H_2O$ non isolé. Les bichromates (par exemple $Na_2Cr_2O_7$, le bichromate de sodium) existent en solution aqueuse en équilibre avec les chromates en fonction du pH :

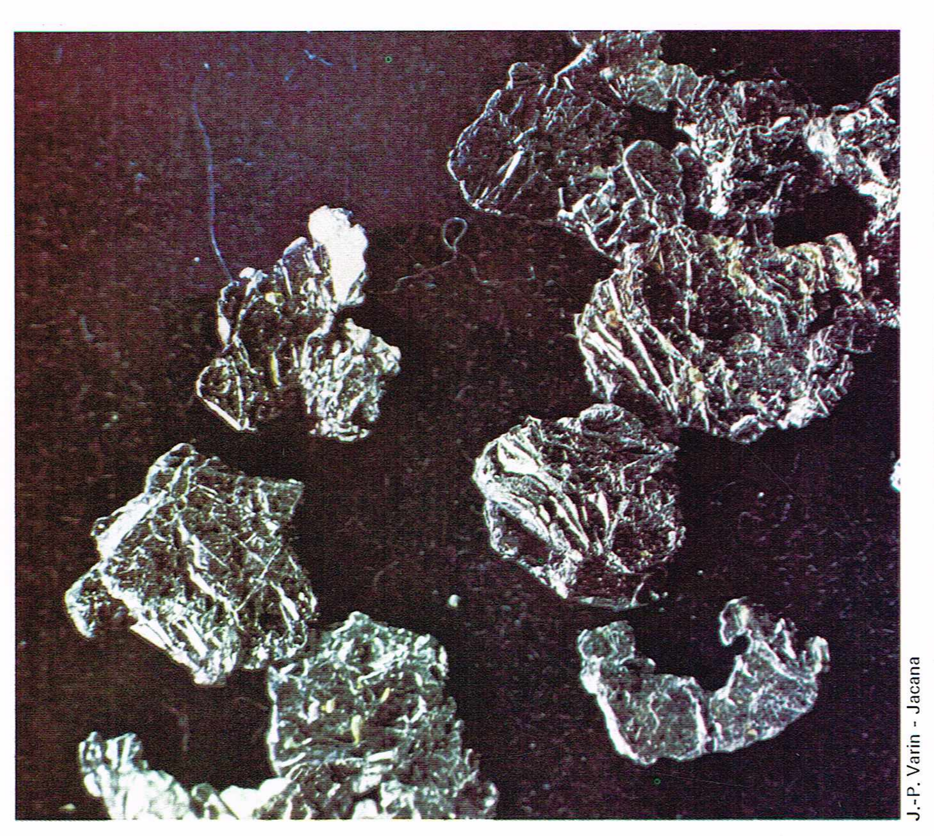
$$2Na_2CrO_4 + 2HCl \rightleftharpoons 2NaCl + Na_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Les bichromates de sodium et de potassium sont utilisés comme oxydants. L'acide chromique traité par l'eau



Ermie - Jacana

▲ ***Microphotographie de* bichromate de potassium*; c'est un oxydant puissant.***


J.-P. Varin - Jacana


J.-P. Varin - Jacana

▲ ***A gauche, échantillons de* molybdénite, *minerai de* molybdène. *A droite, un échantillon de* wolframite, *minerai de* tungstène. *Ce dernier est, de tous les éléments, celui dont la température de fusion est la plus élevée (3 380 °C).***

oxygénée en solution aqueuse forme un **peroxyacide,** H_2CrO_5, ou des **peroxychromates** selon les conditions. Leur coloration intense permet de détecter des traces d'eau oxygénée.

Molybdène

Le molybdène est obtenu par grillage à l'air ou par fusion en présence de soude de son minerai, la *molybdénite,* MoS_2 :

$$MoS_2 + 7/2O_2 \rightarrow 2SO_2 + MoO_3.$$

Le trioxyde MoO_3 obtenu est ensuite réduit par le carbone ou l'hydrogène.

Le molybdène, comme le tungstène, est un métal réfractaire ; il ne fond qu'à 2 620 °C ; c'est un métal dur, très résistant mécaniquement et bon conducteur de l'électricité. On l'utilise dans des alliages spéciaux et dans des aciers inoxydables.

Par chauffage à l'air, il se transforme en trioxyde, MoO_3. A chaud, le molybdène se combine au chlore, au brome, et, à froid, au fluor. Le métal est aisément oxydé par les nitrates, les nitrites, les chlorates et les peroxydes alcalins à la fusion. Par contre, il est peu attaqué par les acides.

Il faut mentionner les degrés d'oxydation + 2, + 3, + 4, + 5 et + 6 qui est le plus élevé et aussi le plus important. A ce degré d'oxydation correspond le **trioxyde** ou **anhydride molybdique,** MoO_3, solide blanc, soluble dans les acides sulfurique et fluorhydrique concentrés ainsi que dans les bases alcalines et dans l'ammoniaque (pour donner des molybdates). On l'obtient par déshydratation de l'**acide molybdique,** H_2MoO_4. Les sels de cet acide, les **molybdates,** sont utiles en analyse. Le **molybdate d'ammonium** a une structure complexe :

$$(NH_4)_6\,[Mo(Mo_6O_{24})] \cdot 4H_2O.$$

En présence de phosphates, il donne un précipité jaune caractéristique, de formule :

$$(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O.$$

Dans les degrés d'oxydation inférieurs, il faut mentionner le **pentoxyde,** Mo_2O_5, le **bioxyde,** MoO_2, et de nombreux halogénures, tous intensément colorés.

On connaît aussi le **trisulfure,** MoS_3, qui, avec les sulfures alcalins, peut former un **thiomolybdate,** Na_2MoS_4, et qui, chauffé à l'abri de l'air, se transforme en **disulfure,** MoS_2, en libérant du soufre. Le disulfure de molybdène est utilisé comme lubrifiant à haute température.

Les composés du molybdène sont utilisés comme catalyseurs, en particulier comme catalyseurs d'hydrodésulfuration dans l'industrie pétrolière, dans les hydrodésalkylations du toluène en benzène et dans la synthèse de l'acrylonitrile à partir de propylène.

Tungstène

Le tungstène, dont le symbole W est la première lettre de wolfram, nom qu'il porte dans certains pays, est, de tous les éléments, celui dont la température de fusion est la plus élevée (3 380 °C). Bien que ce soit un des éléments les plus rares de l'écorce terrestre, il en existe quelques dépôts importants, en particulier en Chine et en Corée du Nord.

Ses principaux minerais sont la *scheelite* ($CaWO_4$) et la *wolframite,* (Mn, Fe) WO_4, qui est un tungstate de fer et de manganèse en proportions variables.

On obtient le tungstène principalement à partir de la wolframite, par fusion avec de la soude. Le tungstate alcalin ainsi obtenu est transformé en sel de calcium correspondant. Par traitement à l'acide chlorhydrique, on obtient le trioxyde WO_3, que l'on peut réduire par l'hydrogène à 1 200 °C ou par aluminothermie.

Le tungstène en blocs est blanc brillant, bon conducteur de l'électricité ; il a une densité élevée. On l'utilise dans les aciers pour outillage (aciers rapides), pour les filaments des lampes électriques et pour les résistances des fours. Les **carbures de tungstène,** WC et W_2C, sont extrêmement durs et utilisés pour les outils de coupe.

Le tungstène est stable à l'air, insoluble dans les acides et les bases habituels. Par contre, il est soluble dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, dans le chlorate de potassium et dans un mélange de soude et de nitrate de potassium à la fusion. Il réagit à froid avec le fluor et à chaud avec le chlore. Le **trioxyde** jaune, WO_3, se comporte comme un anhydride et se dissout dans les alcalis pour former un tungstate, qui, traité par un acide fort, libère l'**acide tungstique,** H_2WO_4.

Comme le molybdène, le tungstène a tendance à former des acides et des sels complexes contenant différents autres éléments, par exemple les **acides phospho-** et **arsénio-tungstiques,** les **boro-** et **silicotungstates.** De plus, le tungstène peut former un **pentoxyde,** W_2O_5, et un **bioxyde,** WO_2, ainsi que de nombreux composés halogénés correspondant à des degrés d'oxydation inférieurs, tous très colorés. Enfin, on connaît un **tri-** et un **disulfure de tungstène.**

Groupe VIB

L'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te) et le polonium (Po) appartiennent au groupe VIB de la classification périodique et sont typiquement non métalliques, en particulier les premiers éléments du groupe qui sont en outre les plus abondants et les plus importants. Par contre, le tellure et le polonium présentent quelques propriétés métalliques. Ils donnent tous des ions Me^{2-}, en accord avec leur position dans la classification périodique. De plus, dans certains cas, on relève une certaine diminution du caractère non métallique à mesure que la masse atomique augmente. Les oxydes, qui correspondent tous au degré d'oxydation + 6, sont tous des anhydrides d'acides, les acides qui en dérivent sont forts (ceux du soufre et du sélénium), ou faibles (ceux du tellure). D'autres degrés d'oxydation différents de + 6 sont fréquents comme + 4, + 2 et — 2 (l'oxygène constitue une exception apparente avec son degré d'oxydation le plus fréquent — 2).

Eléments du groupe VIB					
Propriétés	**Oxygène**	**Soufre**	**Sélénium**	**Tellure**	**Polonium**
Numéro atomique	8	16	34	52	84
Masse atomique	16,000	32,066	78,96	127,61	(210)
Rayon atomique (en Å)	0,66	1,04	1,97	1,37	1,76
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Densité	1,14	2,07	4,79	6,24	(9,2)
Point de fusion (en °C)	− 218,4	119	220,2	452	254
Point d'ébullition (en °C)	− 183	444,60	688	1390	–

▲ ***Tableau des éléments du* groupe VIB.**

Oxygène

L'oxygène est un élément très diffusé et très abondant. On le trouve dans l'air, dans l'eau et dans de nombreux minéraux : oxydes, silicates, sulfates, carbonates, pour ne citer que les principaux.

On peut le préparer au laboratoire par chauffage du peroxyde de baryum :

$$BaO_2 \rightarrow 1/2 O_2 + BaO$$

ou à partir du perchlorate de potassium en présence de bioxyde de manganèse :

$$KClO_3 \xrightarrow{M_nO_2} 3/2 O_2 + KCl$$

ou encore par électrolyse de l'eau rendue conductrice par addition d'un sel.

Industriellement, on l'obtient par distillation fractionnée de l'air liquide.

L'oxygène est un gaz incolore, inodore, qui se liquéfie et se solidifie à basse température ; il se dissout aisément dans l'eau, dans l'alcool et dans l'argent fondu. Il déclenche et entretient les réactions de combustion qui sont toujours plus vives dans l'oxygène pur que dans l'air. Ce gaz indispensable à la vie existe sous forme de molécule biatomique O_2 ; il existe aussi une forme allotropique triatomique, l'ozone, O_3, qui se forme lorsque l'on produit des décharges électriques dans l'oxygène.

L'**ozone** est un gaz bleu, instable, d'odeur caractéristique, liquéfiable à — 112 °C en un liquide bleu foncé. L'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère sous l'influence des radiations ultraviolettes. On produit commercialement l'ozone dans des appareils appelés ozoniseurs, dans lesquels on soumet l'oxygène de l'air à des décharges électriques. C'est un puissant oxydant ; on l'utilise pour la stérilisation de l'eau et de l'air ambiant. Il détruit les micro-organismes pathogènes. Son pouvoir oxydant est mis à profit dans la méthode de dosage qui consiste à libérer l'iode de l'iodure de potassium :

$$2KI + H_2O + O_3 \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2.$$

De plus, l'ozone a la propriété de réagir avec les composés organiques à double liaison pour donner des **ozonides :**

$$>C{=}C< + O_3 \rightarrow \text{(ozonide : } >C-O_3-C<\text{)} \xrightarrow{H_2O} >C{=}O + O{=}C< + H_2O_2.$$

Ces composés sont très instables et peuvent exploser violemment, mais, traités avec précaution, ils conduisent à des aldéhydes qui permettent de déterminer la position de la double liaison dans le composé organique de départ. La réaction de formation et de décomposition de l'ozonide est l'*ozonolyse*.

Les composés les plus importants de l'oxygène sont les **oxydes** dont beaucoup constituent des minéraux et des minerais importants. Ils peuvent être formés par combinaison directe avec les éléments, le plus souvent à chaud. Souvent, le même élément possède plusieurs oxydes correspondant à des degrés d'oxydation différents. De nombreux oxydes résistent à la chaleur et trouvent une application comme réfractaires, d'autres, en particulier ceux des métaux nobles, sont peu ou très peu stables et, sous l'action de la chaleur, redonnent le métal en libérant de l'oxygène.

L'eau, H_2O, est le composé le plus important de l'oxygène ; elle apparaît comme coproduit de nombreuses réactions chimiques, mais son importance réside surtout dans son énorme abondance et dans le fait qu'elle est indispensable à toute vie animale ou végétale. Dans la nature, l'eau se trouve sous forme solide (glace), liquide ou gazeuse (vapeur d'eau). La conductibilité électrique de l'eau est extrêmement faible lorsque l'eau est très pure ; elle augmente lorsqu'elle renferme des impuretés conductrices.

Les points de congélation et d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique ont été pris respectivement comme points 0 et 100 de l'échelle Celsius ou centigrade des températures. La glace a une densité inférieure à celle de l'eau, sur laquelle elle flotte donc. L'eau présente un maximum de densité à 4 °C. La glace présente plusieurs structures cristallines dans lesquelles les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène. Lorsqu'on augmente la température, ces liaisons hydrogène deviennent plus rares, mais ne disparaissent pas totalement, même à l'état liquide. Ces associations de molécules d'eau par liaisons hydrogène rendent compte de son point d'ébullition anormalement élevé par comparaison avec des composés analogues comme H_2S, H_2Se, etc. :

$$H-O-H \cdots O(H)-H \cdots O(H)-H$$

La grande importance chimique (et géochimique) de l'eau réside dans son pouvoir solvant élevé, en particulier pour les sels. Ce pouvoir de solubiliser les molécules à liaison ionique est dû à sa grande constante diélectrique et à un moment dipolaire élevé. L'eau peut aussi dissoudre des composés moléculaires et des gaz (oxygène, CO_2, etc.). C'est le solvant de choix de la chimie minérale ; on l'utilise en chimie organique pour certaines séparations ; à l'état de trace dans les gaz ou les liquides, elle peut avoir un effet catalytique ou inhibiteur important.

L'eau est à la fois un acide et une base : en effet elle peut céder un proton :

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

ou accepter un proton :

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+.$$

Ces deux réactions limitent l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel.

L'eau est un oxydant et un réducteur. Certains éléments (phosphore, carbone, sodium, etc.) réduisent l'eau en libérant l'hydrogène. D'autres, plus rares, comme le fluor, donnent une réaction brutale en libérant l'oxygène :

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2.$$

L'**eau lourde,** D_2O, est le composé dans lequel le deutérium remplace l'hydrogène. On trouve l'eau lourde en petite quantité dans l'eau ordinaire (0,015 %). On la sépare de l'eau ordinaire par électrolyse. La séparation est due au fait que l'ion D^+ a une mobilité plus faible que l'ion H^+ et qu'en conséquence, le rapport $\frac{D}{H}$ dans le gaz libéré à la cathode est inférieur à celui qui existe dans l'électrolyte. Ce dernier s'enrichit en eau lourde. L'eau lourde intervient dans la technologie nucléaire comme modérateur de neutrons.

L'oxygène présente les degrés d'oxydation — 1 (plutôt que — 2) dans l'eau oxygénée H_2O_2 et dans les peroxydes, ces composés étant des oxydants énergiques. L'eau oxygénée pure est un liquide visqueux, incolore, qui se décompose assez facilement en présence de traces d'impuretés, en particulier des poudres métalliques ; par contre, elle peut être stabilisée par des traces d'acides (en particulier l'acide urique). C'est un oxydant fort :

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2H_2O + K_2SO_4$$

utilisé dans l'industrie et au laboratoire. Dans certains cas, l'eau oxygénée peut se comporter comme un réducteur :

$$NaClO + H_2O_2 \rightarrow NaCl + H_2O + O_2.$$

Les **peroxydes,** par exemple BaO_2, comme l'eau oxygénée, renferment le groupement $(—O—O—)^{-}{}_2$; il existe aussi des **peracides,** par exemple CH_3COO_2H, et des **peranhydrides,** par exemple $TiO\ (O_2)$, qui renferment le même groupement. L'eau oxygénée est utilisée comme désinfectant (en solution diluée), comme agent de blanchiment et comme carburant de fusées.

On prépare industriellement l'eau oxygénée par hydrolyse à la vapeur d'eau du persulfate d'ammonium :

$$(NH_4)_2\ S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2(NH_4)\ HSO_4$$

lui-même obtenu par électrolyse d'une solution de sulfate acide d'ammonium. On obtient aussi l'eau oxygénée par oxydation de l'éthyl-2-dihydroanthraquinone, que l'on réhydrogène en présence de nickel de Raney [nickel très finement divisé obtenu par l'attaque à la soude de l'alliage de Raney (Ni/Al) et utilisé comme catalyseur d'hydrogénation] dans un processus cyclique.

Soufre

Le soufre est assez diffusé dans la nature ; on le rencontre rarement en abondance. On le trouve dans le sol à l'état natif et dans les émanations volcaniques, sous forme d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfurique. Il entre dans la composition de nombreux minéraux. On exploite les gisements de *soufre natif* et de certains *sulfures* (*pyrite* FeS_2) et *sulfates* (*gypse* $SO_4Ca \cdot 2H_2O$).

Le soufre est généralement extrait par fusion des roches qui le renferment à l'état natif. En Sicile, l'extraction se fait encore par le procédé des Calcaroni où une partie du soufre brûle à l'air et fait fondre la partie non oxydée. Aux États-Unis (Louisiane, Texas), où le soufre est enfoui profondément dans le sol, on le fond au moyen de vapeur d'eau surchauffée que l'on envoie dans le sol, et on le remonte à la surface par une surpression d'air : c'est le procédé Frasch. Actuellement, le pétrole et les gaz naturels sont devenus des sources importantes de soufre. L'hydrogène sulfuré, provenant des différents traitements de désulfuration des fractions pétrolières, est transformé en soufre par oxydation à l'air dans le procédé Claus :

$$H_2S + 3/2O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S.$$

La réaction globale peut s'écrire :

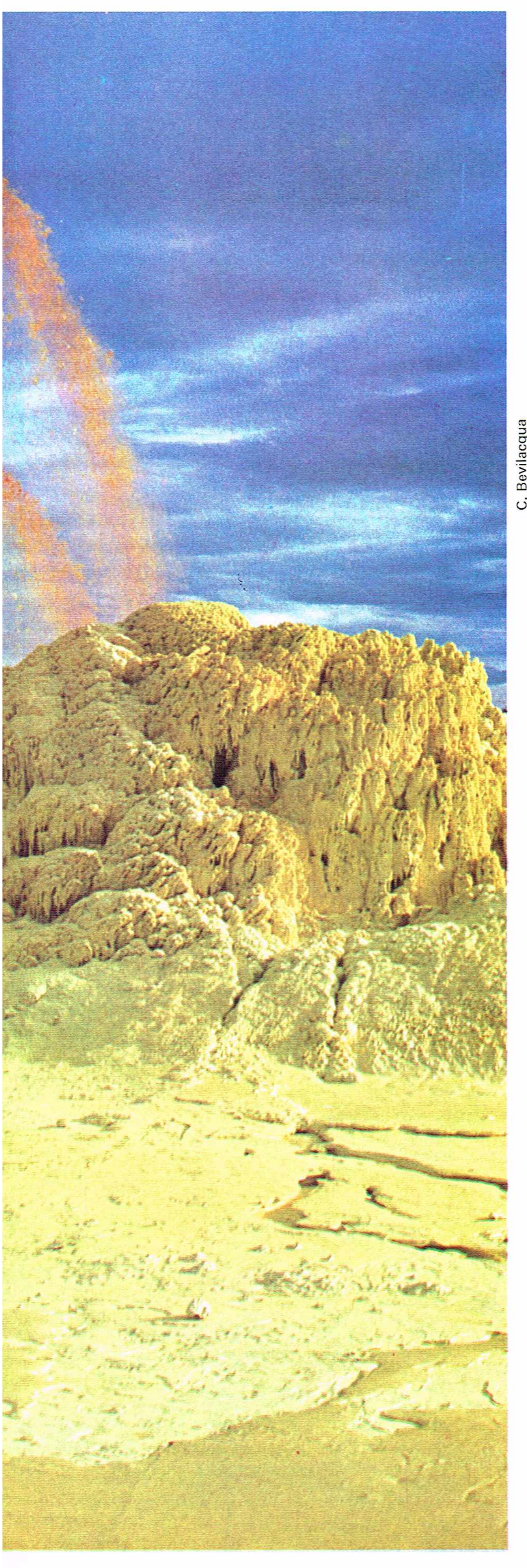
$$3H_2S + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O + 3S.$$

Les trois quarts du soufre produit dans le monde sont utilisés pour la production de l'acide sulfurique, important non seulement comme acide mais aussi dans l'industrie des engrais. On utilise aussi du soufre dans les industries de la cellulose, du caoutchouc, des colorants, des insecticides, etc.

Le soufre se présente sous plusieurs formes. Le soufre ordinaire est un solide jaune dont les cristaux ont une symétrie orthorhombique : c'est le *soufre rhombique* qui

▶ Le pétrole et les gaz naturels sont devenus des sources importantes de soufre. Ici, une des étapes de l'obtention de soufre à l'usine de Lacq.

H. Gloaguen - Viva





C. Bevilacqua

fond à 112,8 °C. Ce soufre, fondu, recristallise sous *forme monoclinique* qui est la forme stable du soufre au-dessus de 95 °C ; sa température de fusion est 119 °C et il bout à 444,6 °C. Les molécules de soufre rhombique, monoclinique ou sous forme liquide, ont pour formule S_8 et ont une configuration cyclique non plane. Par chauffage, les molécules S_8 se transforment dès 450 °C en molécules S_2 qui à leur tour peuvent se transformer en atomes S vers 2 000 °C.

Le soufre qui vient d'être fondu est un liquide jaune paille de faible viscosité, car ses molécules S_8 glissent facilement les unes contre les autres. Si l'on chauffe ce soufre liquide, vers 230 °C il devient beaucoup plus visqueux car les molécules cycliques se sont transformées en molécules linéaires qui s'enchevêtrent les unes dans les autres. Il est alors rouge foncé.

Rapidement refroidi par immersion dans l'eau, il donne un produit plastique ayant une structure fibreuse. La condensation rapide des vapeurs de soufre S_2 sur des parois froides produit la *fleur de soufre*.

Les formes cristallines du soufre sont solubles dans le sulfure de carbone. Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le soufre peut se combiner directement avec de nombreux éléments comme l'hydrogène, les halogènes, le fer en poudre (à chaud), le cuivre (à condition que le soufre soit à l'état de vapeur) et le mercure (à la température ordinaire). Il brûle à l'air avec une flamme bleue caractéristique en dégageant une odeur suffocante (celle de l'anhydride sulfureux formé). Il se dissout dans les alcalis caustiques en donnant des sulfures (ou des polysulfures lorsqu'on l'utilise en excès) ainsi que des hyposulfites.

L'**hydrogène sulfuré**, H_2S, est un gaz d'odeur nauséabonde rappelant celle des œufs pourris. Il s'en dégage dans les émanations volcaniques et il s'en forme lors de la décomposition des composés protéiques. On peut le préparer au laboratoire par action des acides dilués sur le sulfure de fer :

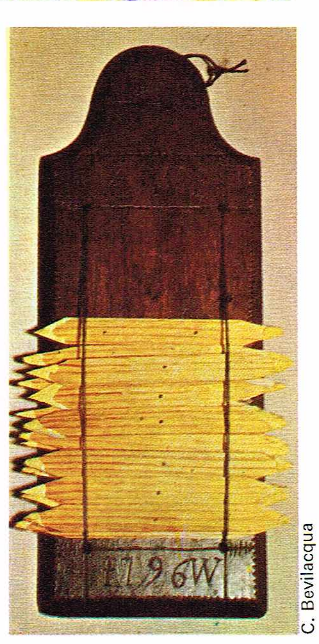
$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2.$$

C'est un gaz incolore, facilement liquéfiable et qui brûle à l'air en donnant du SO_2 et de l'eau. C'est un agent réducteur :

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S.$$

Il est soluble dans l'eau, dans laquelle il donne une solution acide utilisée en analyse chimique (**acide sulfhydrique**).

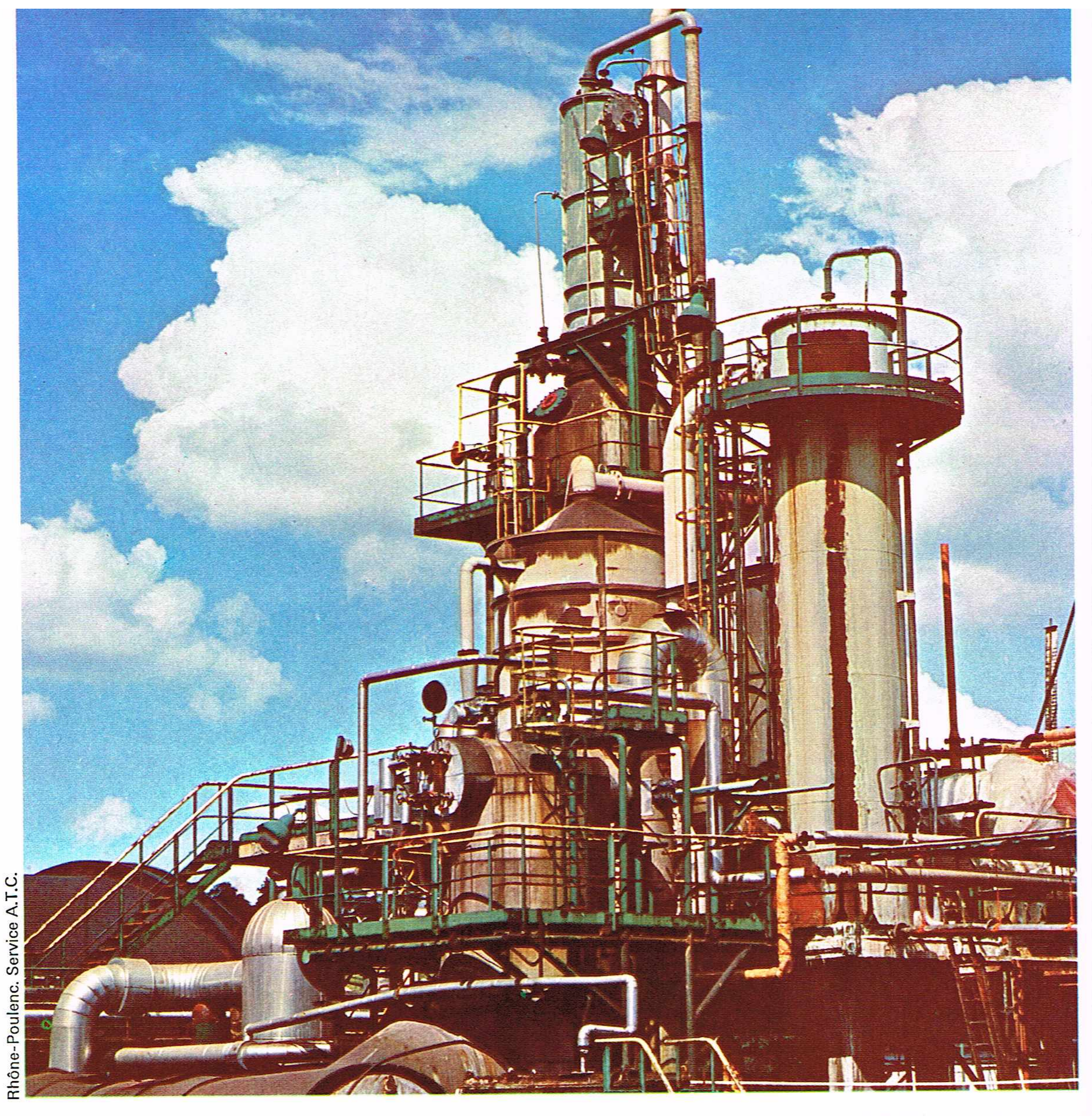
Les sels de l'acide sulfhydrique sont les **sulfures.** Ils peuvent exister sous forme de **sulfure acide** ou **sulfhydrate** (par exemple : NaHS). Les sulfures de métaux alcalins sont solubles dans l'alcool et dans l'eau et sont utilisés dans l'industrie du papier et du cuir. Les sulfures des métaux lourds, insolubles dans l'eau, peuvent être obtenus en faisant passer un courant de H_2S dans une



C. Bevilacqua

▲ En haut, cristaux de soufre (musée d'Histoire naturelle, Milan). Ci-dessus, premiers exemplaires d'allumettes au soufre (1796; Londres British Museum).

▶ *Atelier de fabrication de l'anhydride sulfureux à l'usine Rhône-Poulenc de Saint-Fons (Rhône).*



Rhône-Poulenc. Service A.T.C.

solution de sel métallique. Les sulfures d'aluminium et de chrome n'existent pas en présence d'humidité, car, résultant de l'action d'un acide faible sur une base faible, ils s'hydrolysent très facilement :

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Les différences de solubilité des sulfures de métaux lourds sont mises à profit en chimie analytique pour la séparation de ces éléments. Certains sulfures sont solubles dans les acides (par exemple ceux de zinc, manganèse, cobalt et nickel), d'autres dans les bases ou les sulfures alcalins (sulfures d'antimoine, d'arsenic), d'autres enfin ne sont solubles que dans les acides fortement oxydants ou dans l'eau régale (sulfure d'argent, de plomb, de mercure).

Les **polysulfures** sont des composés de formule générale MeS_x avec le groupement S_x^{2-} dans lequel x varie de 2 à 8. Les polysulfures alcalins ont une importance dans l'industrie des colorants et pour le tannage.

Les composés du soufre avec les halogènes s'obtiennent généralement par combinaison directe des éléments et sont tous assez réactifs. Le **chlorure de soufre,** S_2Cl_2, est utilisé en chimie organique et dans la vulcanisation du caoutchouc. Il faut signaler en outre le **bichlorure,** SCl_2, le **tétrachlorure,** SCl_4, l'**hexafluorure,** SF_6 ; avec le brome, on ne connaît que le seul **bromure,** S_2Br_2 ; les composés de l'iode ne sont pas connus.

Avec l'oxygène, le soufre forme quatre oxydes qui sont le **protoxyde,** SO, le **sesquioxyde,** S_2O_3, le **bioxyde** ou **anhydride sulfureux,** SO_2, et le **trioxyde** ou **anhydride sulfurique,** SO_3. Aux deux premiers correspondent des acides inconnus, les deux derniers sont des anhydrides d'acides dont la force augmente avec le nombre d'oxydation. Le protoxyde se forme en soumettant à une décharge électrique un mélange de soufre et d'anhydride sulfureux. Le sesquioxyde se forme en faisant réagir à froid le soufre et l'anhydride sulfurique :

$$S + SO_3 \rightarrow S_2O_3.$$

Il devrait lui correspondre l'acide $H_2S_2O_4$ ou **acide hydrosulfureux** dont on ne connaît que les sels que l'on peut préparer de la façon suivante :

$$Zn + 2SO_2 \rightarrow ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + Na_2S_2O_4.$$

Les **hydrosulfites alcalins (ou dithionates alcalins)** sont des réducteurs énergiques utilisés dans l'industrie des colorants.

L'**anhydride sulfureux,** SO_2, présent dans les émanations volcaniques, est obtenu par combustion du soufre ou des pyrites :

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 8SO_2 + 2Fe_2O_3.$$

C'est un gaz d'odeur suffocante, facilement liquéfiable et dont l'évaporation produit un froid intense. C'est un puissant réducteur ; on l'utilise comme décolorant et comme agent de stérilisation. Ses solutions sont utilisées comme fongicides et pour la préservation des bois. L'anhydride sulfureux se dissout facilement dans l'eau. L'acide sulfureux auquel il devrait donner naissance n'a jamais été isolé mais on connaît ses sels, les **sulfites neutres,** Me_2SO_3, et les **sulfites acides,** $MeHSO_3$, ou **bisulfites,** stables et décomposés par les acides forts avec libération d'anhydride sulfureux. Certains sont utilisés industriellement, en particulier le **sulfite de sodium,** Na_2SO_3, et le **bisulfite de calcium,** $Ca(HSO_3)_2$.

En faisant bouillir une solution de sulfite avec du soufre :

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

ou en oxydant le sulfure de calcium à l'air :

$$2CaS_2 + 3O_2 \rightarrow 2CaS_2O_3$$

ou en traitant un sulfure par l'anhydride sulfureux :

$$3Na_2S + 4SO_2 + H_2O \rightarrow 3Na_2S_2O_3 + H_2S$$

il se forme un **thiosulfate,** sel stable de l'**acide thiosulfurique,** $H_2S_2O_3$ (que l'on peut considérer comme



▲ ***Atelier de production d'acide sulfurique à l'usine Rhône-Poulenc du Havre ; au premier plan, la matière première : le soufre.***

dérivant de l'acide sulfurique par remplacement d'un des quatre oxygènes par un soufre). L'acide thiosulfurique est un acide fort instable, même en solution. Le **thiosulfate de sodium** est utilisé pour le développement des épreuves photographiques. Il agit comme réducteur ; cette réaction caractéristique avec l'iode est utilisée en analyse chimique :

$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ *(tétrathionate de sodium).*

L'anhydride sulfurique, SO_3, est obtenu industriellement par oxydation de l'anhydride sulfureux par l'oxygène en présence de catalyseur :

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

et au laboratoire par chauffage de pyrosulfates alcalins :

$$K_2S_2O_7 \rightarrow SO_3 + K_2SO_4.$$

Il se combine violemment à l'eau pour donner l'**acide sulfurique,** H_2SO_4, qui est l'acide le plus important du soufre. A l'état pur, l'acide sulfurique est un liquide visqueux, assez dense, qui dégage énormément de chaleur lorsqu'on le verse dans de l'eau. C'est un acide fort qui peut dissoudre de nombreux métaux ; concentré, c'est aussi un oxydant, et, par son avidité pour l'eau, il agit comme déshydratant.

La production industrielle de l'acide sulfurique a débuté en Angleterre au XVIII[e] siècle. Elle consiste dans la combustion du soufre ou des pyrites pour former de l'anhydride sulfureux qui est ensuite oxydé en anhydride sulfurique, lequel, absorbé dans de l'eau, donne l'acide sulfurique. Il existe deux méthodes pour réaliser l'oxydation : la *méthode des chambres de plomb* et le *procédé par contact.*

Dans la *méthode des chambres de plomb,* on forme d'abord l'anhydride sulfureux, qui est ensuite oxydé en présence d'eau et d'oxyde d'azote qui catalyse la réaction. On suppose que le processus met en jeu le sulfate acide de nitrosyle, $NOHSO_4$, selon les réactions suivantes :

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$SO_2 + 2NOHSO_4 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2H_2SO_4 + NO + NO_2 \rightarrow 2NOHSO_4 + H_2O.$$

Cette méthode, aujourd'hui en voie de disparition, produit un acide dilué (53 à 60 degrés Baumé), que l'on doit concentrer ensuite jusqu'à 66 degrés Baumé pour avoir l'acide pratiquement pur.

Le *procédé par contact* est catalytique et opère l'oxydation à l'air de SO_2 en présence d'oxyde de vanadium, V_2O_5. L'anhydride sulfurique formé est un liquide incolore qui se solidifie en prismes à 16 °C. On l'absorbe dans l'acide sulfurique concentré à 66 degrés Baumé ou dilué, et l'on obtient un *oléum,* c'est-à-dire un acide sulfurique renfermant un excès de SO_3 (acide fumant).

On ne produit pas directement l'acide sulfurique par la réaction :

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

à cause de la trop forte exothermicité de cette réaction (21,28 kcal).

Les **sulfates** neutres sont pour la plupart solubles dans l'eau, sauf les sulfates alcalino-terreux. Les sulfates acides sont généralement plus solubles et stables, mais, à chaud, ils se transforment en **pyrosulfates,** sels de l'**acide pyrosulfurique** $H_2S_2O_7$:

$$2NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

On peut aussi obtenir l'acide pyrosulfurique par action de l'anhydride sulfurique sur l'acide sulfurique :

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7.$$

▶ *Une photographie de* Pierre et Marie Curie *prise en 1904. C'est en souvenir de celle-ci que le premier élément radio-actif obtenu à l'état pur fut appelé* polonium.



Archives I.G.D.A.

Par décomposition thermique de ses sels, il se forme ensuite SO_3 :

$$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3.$$

Pour cette raison, on utilise les pyrosulfates pour solubiliser les substances difficilement attaquables.

Il faut aussi mentionner certains chlorures oxygénés du soufre.

Le **chlorure de thionyle,** $SOCl_2$, obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur SO_2, est le chlorure d'acide de l'acide sulfureux :

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3.$$

C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, qui se décompose en présence d'eau :

$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl.$$

C'est un agent de chloration.

L'**acide chlorosulfonique,** SO_3HCl, s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride sulfurique. Il s'hydrolyse brutalement dans l'eau en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

Enfin, le **chlorure de sulfuryle,** SO_2Cl_2, se forme par combinaison directe du chlore et de l'anhydride sulfureux; on l'utilise comme agent de chloration.

Il existe en outre des peracides du soufre et, en particulier, l'**acide de Caro,** H_2SO_5 :

$$ClSO_3H + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_5 + HCl$$

solide cristallin, très oxydant, et l'**acide peroxydisulfurique,** $H_2S_2O_8$, qui, avec ses sels, est un oxydant énergique.

Il faut citer enfin les **acides thioniques,** de formule générale $H_2S_nO_6$, dans lesquels n varie de 2 à 6 (**acide dithionique** $n = 2$, **trithionique** $n = 3$, etc.), qui renferment des groupements du type —S—S—.

Sélénium

Le sélénium est assez répandu dans la nature, mais seulement en petites quantités et dans de rares minerais. On le retire des boues des chambres de plomb et surtout du raffinage électrolytique du cuivre. Il se présente sous plusieurs formes, dont la plus stable est le *sélénium gris* ou *métallique* qui présente une bonne conductibilité électrique après exposition à des rayons lumineux (d'où son emploi dans les cellules photo-électriques).

Parmi ses composés, l'**hydrogène sélénié,** ou **hydrure de sélénium,** H_2Se, est un gaz incolore, facilement liquéfiable, moins stable que l'hydrogène sulfuré; il se prépare de la façon suivante :

$$2Al + 3Se \rightarrow Al_2Se_3$$
$$Al_2Se_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2Se.$$

Le gaz est plus toxique que H_2S, et ses solutions aqueuses sont plus fortement acides.

Les dérivés halogénés du sélénium ont une étroite analogie avec ceux du soufre.

L'**anhydride sélénieux,** SeO_2, se forme par combustion du sélénium et se dissout dans l'eau avec formation d'**acide sélénieux,** H_2SeO_3, stable, même à l'état solide, mais plus faible que l'acide sulfureux. Les sélénites sont facilement réduits en sélénium métallique.

L'**anhydride sélénique,** SeO_3, se dissout dans l'eau avec formation d'**acide sélénique,** H_2SeO_4, lequel peut aussi être obtenu par oxydation de l'acide sélénieux. C'est un acide fort plus oxydant que l'acide sulfurique. Les séléniates sont isomorphes des sulfates.

Tellure

Plus rare que le sélénium, le tellure est cependant localement plus abondant dans certains minerais. La majeure partie du tellure est obtenue comme sous-produit dans l'extraction du cuivre, de l'or et du bismuth. La forme la plus stable est, comme pour le sélénium, la forme métallique. Le tellure est utilisé pour durcir le plomb et dans la métallurgie de l'acier et du cuivre où, comme additif, il confère au métal une meilleure aptitude à l'usinage.

L'**hydrogène telluré,** TeH_2, est très instable et très réducteur. Il réagit à froid avec l'oxygène en libérant du tellure et brûle facilement. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution acide. Les **tellurures** alcalins sont incolores et solubles, ceux des métaux lourds sont colorés et insolubles. Les dérivés halogénés, très nombreux, sont assez semblables à ceux du sélénium et du soufre.

Le **bioxyde de tellure,** ou **anhydride tellureux,** TeO_2, que l'on obtient par combustion du tellure, est peu soluble dans l'eau mais réagit avec les bases alcalines pour donner des **tellurites** (ex. : Na_2TeO_3). Cependant, l'**acide tellureux,** H_2TeO_3, n'a jamais été isolé.

Polonium

C'est le premier élément radio-actif qui ait été obtenu à l'état pur; son nom lui a été donné en souvenir de l'origine polonaise de Marie Curie. Il a une activité assez intense et un comportement chimique intermédiaire entre celui du tellure et celui du bismuth. Il a des caractères nettement métalliques.

Groupe VIIA

Le manganèse (Mn), le technétium (Tc) et le rhénium (Re) constituent le groupe VIIA de la classification périodique; le plus important des trois est le manganèse; le rhénium est rare, et le technétium est un élément artificiel. On trouve ces éléments assez fréquemment au degré d'oxydation + 7 qui est caractéristique du groupe; par contre, on les trouve plus rarement au degré d'oxydation — 1.

Manganèse

Le manganèse est assez répandu dans la nature. Ses principaux minerais sont : la *pyrolusite,* MnO_2, et différents *oxydes* (Mn_2O_3, par exemple) et *carbonates* ($MnCO_3$, par exemple). Le métal est obtenu assez souvent sous forme de *ferro-alliage* (les ferromanganèses sont des produits métallurgiques utilisés pour l'affinage de la fonte et la préparation des aciers). Le métal pur est obtenu par aluminothermie.

Le manganèse est un métal gris, brillant, pouvant se présenter sous deux formes : la *forme* γ, relativement malléable, et la *forme* α, très dure et très cassante. Ses mauvaises propriétés mécaniques font qu'il n'est jamais employé seul mais en addition dans les fontes et les aciers dont il contribue à augmenter les qualités méca-

niques. Finement divisé, le métal réagit avec l'eau bouillante et peut devenir pyrophorique. Il se dissout dans les acides en formant des sels manganiques. Il se combine directement avec les halogènes, le soufre, le phosphore, le carbone et le silicium. Il est utilisé comme désoxydant dans la métallurgie du fer, et, très fréquemment, il entre dans la composition des aciers. On l'utilise aussi dans certains alliages spéciaux du cuivre et du nickel.

Le manganèse peut présenter tous les degrés d'oxydation de + 1 à + 7, mais le manganèse + 1 et le manganèse + 5 correspondent à des composés instables. Les oxydes MnO et Mn_2O_3 ont un caractère basique; Mn_3O_4 est un oxyde du type salin; MnO_2 est amphotère, et, enfin, Mn_2O_7 a des propriétés d'anhydride d'acide.

L'**oxyde de manganèse,** MnO, est obtenu par réduction à chaud des oxydes supérieurs en présence d'hydrogène. A l'air, il tend à s'oxyder en Mn_3O_4. L'**hydroxyde,** $Mn(OH)_2$, est blanc mais brunit à l'air par oxydation. Les sels manganiques, rose pâle (couleur de l'ion Mn^{++}), sont isomorphes des sels correspondants du magnésium. Le **sulfate de manganèse,** $MnSO_4$, qui peut cristalliser sous différentes formes hydratées, a une certaine importance. Le **sulfure,** MnS, et le **carbonate,** $MnCO_3$, sont des minerais de manganèse; ce dernier, facilement décomposable à chaud, a été autrefois utilisé comme source d'anhydride carbonique :

$$MnCO_3 \xrightarrow{120\ °C} MnO + CO_2.$$

L'**oxyde manganique,** Mn_2O_3, a un caractère salin (on peut l'écrire $MnO \cdot MnO_2$). On peut aussi noter parmi les composés au degré d'oxydation + 3 l'**hydroxyde manganique,** $Mn(OH)_3$, qui, chauffé à 100 °C en l'absence d'air, se transforme en MnO(OH) et différents sels assez peu solubles.

L'**oxyde,** Mn_3O_4, est le plus stable des oxydes du manganèse, tous les autres oxydes se transformant en cet oxyde lorsqu'on les chauffe entre 900 et 1 000 °C. On peut le considérer soit comme $Mn_2O_3 \cdot MnO$, soit comme $MnO_2 \cdot 2MnO$.

Le **bioxyde de manganèse,** MnO_2, qui correspond au minerai la pyrolusite, a un caractère amphotère. Avec les bases fortes, il peut former des **manganites.** Le bioxyde de manganèse est un oxydant puissant; on peut l'utiliser pour produire du chlore au laboratoire :

$$MnO_2 + 6HCl \rightarrow [H_2MnCl_6] + 2H_2O \rightarrow MnCl_2 + 2HCl + Cl_2 + 2H_2O$$

mais ses principales applications industrielles sont la fabrication des permanganates de sodium et de potassium, des sulfates et chlorures de manganèse. On l'utilise comme dépolarisant dans les piles Leclanché, comme agent décolorant des verres teintés par des composés du fer, et comme oxydant dans la production de certains composés organiques.

Aux degrés d'oxydation + 6 et + 7, on trouve les composés les plus importants du manganèse, les **manganates** et les **permanganates.** Par fusion alcaline oxydante du bioxyde de manganèse, on obtient un manganate alcalin, K_2MnO_4, vert :

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O.$$

Dans l'eau, ou en milieu acide même très faible, le manganate se dismute :

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons MnO_2 \cdot H_2O + 2KMnO_4 + 4KOH.$$

On obtient industriellement le permanganate de potassium par oxydation anodique, ou par action du chlore :

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KCl + 2KMnO_4.$$

Le permanganate de potassium cristallise en prismes violet foncé à reflets métalliques. Il est soluble à raison de 6 % dans l'eau et ses solutions sont d'un violet intense et fortement oxydantes et désinfectantes.

Selon que l'on opère en milieu acide, neutre ou alcalin, l'oxydation permanganique répond aux équations suivantes :

en milieu acide :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

en milieu neutre ou légèrement alcalin :

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

en milieu nettement alcalin :

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{--}.$$

Grâce au changement net de coloration qui l'accompagne, chacune de ces réactions se prête bien à l'analyse par des solutions titrées.

L'**acide permanganique,** $HMnO_4$, dont dérivent les permanganates, est un solide brun, cristallisé, qui se comporte comme un acide fort. Son **anhydride,** Mn_2O_7, s'obtient en traitant avec précaution le permanganate de potassium par l'acide sulfurique concentré à — 20 °C. C'est un liquide vert olive qui explose dès qu'il est porté à 10 °C; son odeur rappelle celle du chlore.

Eléments du groupe VIIA			
Propriétés	**Manganèse**	**Technétium**	**Rhénium**
Numéro atomique	25	43	75
Masse atomique	54,94	99	186,22
Rayon atomique (en Å)	1,18	1,36	1,37
Configuration électronique	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$
Densité	7,43	11,5	21,0
Point de fusion (en °C)	1247	2200	3150
Point d'ébullition (en °C)	2030	–	≃ 5900

▲ ***Tableau des éléments du* groupe VIIA.**

Technétium

Le technétium est le premier élément fabriqué artificiellement. Son isotope $_{99}Tc$ a une vie très longue qui permet l'étude chimique de cet élément. On le trouve à la dose de 6 % environ dans les produits de fission de l'uranium. Parmi les composés du technétium, on connaît les **pertechnétates,** analogues aux permanganates, et l'**anhydride,** Tc_2O_7, qui est une poudre jaune. Les propriétés chimiques du technétium sont très voisines de celles du rhénium.

Rhénium

Le rhénium est un des éléments les plus rares dans l'écorce terrestre. On le rencontre en très petites quantités dans les minerais d'autres éléments (des groupes VI et VIII). En Allemagne, on le récupère dans la métallurgie du cuivre. On l'oxyde en perrhénate de potassium $KReO_4$, et on le réduit ensuite par l'hydrogène en rhénium métal :

$$2KReO_4 + 7H_2 \rightarrow 2KOH + 2Re + 6H_2O.$$

Le rhénium est similaire au platine, dur et peu ductile; c'est un métal très réfractaire (il fond à 3 150 °C). Il est peu oxydable lorsqu'il est compact; sous forme de poudre, il s'oxyde facilement à l'air. Dans l'oxygène, le rhénium se transforme en **oxyde,** volatil, Re_2O_7. Dans l'air humide, il se forme l'**acide perrhénique,** $HReO_4$, qui se forme aussi par action des acides nitrique et sulfurique concentrés sur le métal. Avec les alcalis à la fusion, on obtient les **perrhénates.** On connaît des dérivés du rhénium au degré d'oxydation + 7, mais aussi + 6, + 5, + 4 et + 3.

Groupe VIIB

Les halogènes, c'est-à-dire le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br), l'iode (I) et l'astate (At), qui forment ce groupe sont typiquement non métalliques; le fluor et le chlore sont gazeux, le brome liquide, l'iode et l'astate solides. Leur couleur devient progressivement plus foncée, depuis le jaune pour le fluor jusqu'au violet pour l'iode.

Eléments du groupe VIIB					
Propriétés	**Fluor**	**Chlore**	**Brome**	**Iode**	**Astate**
Numéro atomique	9	17	35	53	85
Masse atomique	19,00	35,46	79,92	126,92	(210)
Rayon atomique (en Å)	0,64	0,99	1,14	1,33	-
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
Densité	1,11	1,56	3,12	4,94	-
Point de fusion (en °C)	− 223	− 101	− 7,3	113,7	(302)
Point d'ébullition (en °C)	− 188	− 34,1	58,8	187	-



Rhône-Poulenc. Service A.T.C.

L'iode a une électronégativité très faible par rapport à celle des autres halogènes et présente certains caractères métalliques. Ces éléments peuvent présenter tous les degrés d'oxydation de — 1 à + 7 et se combinent facilement avec les métaux (surtout ceux dont la masse atomique est faible). Ils forment directement des sels, d'où leur nom d'*halogènes,* qui signifie « qui engendre le sel ». Par ailleurs, ils réagissent directement avec la plupart des autres éléments. Les halogènes forment facilement des ions X^-. Ils sont en effet situés dans la classification périodique près des gaz rares et tendent à acquérir un électron pour atteindre une stabilité supérieure. Sont caractéristiques de ce groupe les hydracides HX, tous gazeux, sauf l'acide fluorhydrique qui est liquide.

Les halogènes peuvent se combiner entre eux pour donner de nombreux composés interhalogénés d'autant plus stables que la différence des nombres atomiques des deux halogènes est plus grande. Les fluorures sont les plus stables. Parmi les nombreux composés connus, on peut citer le principal : ClF_3, gaz incolore utilisé comme incendiaire, et ClF :

$$F_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClF$$

les fluorures de brome BrF, BrF_3 et BrF_5, les fluorures d'iode IF_5, IF_7, IOF_3, le chlorure de brome BrCl, les chlorures d'iode ICl et ICl_3, et le bromure d'iode IBr.

En ce qui concerne l'importance des halogènes, le chlore vient en premier lieu, le brome et l'iode sont assez répandus mais en quantités plus modestes, le fluor, presque aussi abondant que le chlore, est très fréquent dans les roches. On trouve les halogènes dans la nature, sous des formes très diverses qui attestent leur réactivité élevée.

Fluor

Le fluor se trouve dans quelques minerais importants, la *cryolithe,* $AlF_3 \cdot 3NaF$, les *fluoroapatites*

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2,$$

et surtout la *fluorine,* CaF_2. On peut obtenir le fluor pur par électrolyse, dans des cellules spéciales, d'un mélange HF-KF fondu et anhydre.

Le fluor est un gaz jaune verdâtre qui, en l'absence d'humidité, n'attaque pas le verre. C'est le plus électronégatif de tous les éléments et aussi le plus réactif. Il se combine de façon explosive avec l'hydrogène, même à l'obscurité et à la température ambiante. Il réagit violemment, même à basse température, avec le soufre et le phosphore rouge. Le carbone finement divisé « brûle » dans le fluor. Il se combine instantanément et avec une rare violence avec tous les éléments, les métaux alcalins, alcalino-terreux et le fer. L'or et le platine sont peu attaqués par le fluor, ainsi que le cuivre, qui, recouvert d'une couche de fluorure, devient passif.

Le fluor réagit violemment avec de nombreux composés. Avec l'eau, la réaction est violente, et il se forme de l'oxygène :

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2.$$

Le fluor peut se substituer à l'oxygène des acides, d'où l'origine des **fluoacides** : par exemple, à l'acide silicique H_2SiO_3 correspond l'**acide fluosilicique,** H_2SiF_6.

L'**acide fluorhydrique,** HF, est préparé en traitant la fluorine par de l'acide sulfurique concentré :

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

dans des appareils en platine ou en plomb. C'est un liquide incolore, d'odeur irritante, dont les vapeurs sont très toxiques. Il attaque la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène, mais les métaux nobles et le plomb résistent à son action. Il attaque les silicates et le verre, d'où son emploi pour graver sur ce dernier des signes opaques.

Les **fluorures** sont pour la plupart solubles avec une hydrolyse alcaline; les fluorures de plomb et de métaux alcalino-terreux sont par contre peu solubles. Les fluorures alcalins peuvent se combiner avec HF pour donner des fluorures complexes ou **hydrofluorures** (KF · HF).

L'importance industrielle du fluor est due essentiellement à la fabrication de *dérivés fluorocarbonés,* comme le **dichlorodifluorométhane :**

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2 + 2HCl$$

utilisé comme réfrigérant et comme constituant des aérosols.

Le **tétrafluoréthylène,** $CF_2 = CF_2$, est le monomère d'un plastique autolubrifiant, le *téflon :*

$$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$$

On utilise encore le fluor dans la production de l'uranium (traitement de UO_2 par l'acide fluorhydrique et production d'hexafluorure par action de ClF_3 sur UF_4 formé précédemment, ou traitement direct de UF_4 par le fluor à 475 °C). Le **trifluorure de chlore** est un agent de fluoration important. L'acide fluorhydrique est un catalyseur d'alkylation en chimie organique.

Parmi les composés du fluor, on peut citer les **fluorures d'oxygène,** F_2O et F_2O_2, dont l'importance n'est que théorique.

Chlore

Le chlore est l'halogène le plus répandu; on le trouve sous forme de divers sels, dont le plus abondant est le chlorure de sodium (sel marin); on le trouve aussi à l'état libre dans certaines éruptions volcaniques.

Industriellement, on prépare le chlore par *électrolyse* du chlorure de sodium fondu ou en solution, mais, dans ce cas, il se forme de grandes quantités de soude. De nombreuses industries, chloration, préparation de matières plastiques, etc., produisant de l'acide chlorhydrique à titre de sous-produit, on a développé des procédés permettant d'oxyder HCl en chlore. Ces procédés dérivent de l'ancien *procédé Deacon :*

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Cl_2.$$

Au laboratoire, on peut préparer le chlore par action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse :

$$CaO \cdot 2MnO_2 + 10HCl \rightarrow 2Cl_2 + 2MnCl_2 + CaCl_2 + 5H_2O$$

$$2MnCl_2 + 3Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow CaO \cdot 2MnO_2 + 2CaCl_2 + 3H_2O.$$

C'est un gaz jaune verdâtre facilement liquéfiable et très soluble dans l'eau (eau de chlore à propriétés oxydantes). Moins réactif que le fluor, il se combine à de nombreux éléments à la température ordinaire. Avec l'hydrogène, il se combine violemment mais seulement à la lumière. Il attaque l'or mais, par contre, s'il est parfaitement exempt d'eau, il n'attaque pas le fer, le bronze et le cuivre compact. On le conserve et on le commercialise dans des récipients en fer ou en cuivre. Comme le fluor, il a tendance à se substituer à l'hydrogène de nombreux composés. On l'utilise ainsi pour la préparation de composés chlorés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le phosgène, le chlorure de soufre, la chloramine, etc.

L'**acide chlorhydrique,** HCl, est un des acides minéraux les plus utilisés. On l'obtient par action du chlore sur l'hydrogène, mais aussi comme sous-produit de nombreuses synthèses industrielles de dérivés chlorés. C'est un gaz incolore, d'odeur irritante, très soluble dans l'eau. On l'utilise généralement en solutions, qui ont la propriété, par leur caractère acide fort, d'attaquer de nombreux métaux, alors que HCl sec ne se comporte pas comme un acide.

Les **chlorures** sont généralement solubles, à l'exception des chlorures d'or, de palladium et de plomb, peu solubles, et des chlorures mercureux, cuivreux, d'argent et de thallium, insolubles.

On connaît de nombreux composés du chlore avec l'oxygène, correspondant à des degrés d'oxydation de + 1 à + 7. Ce sont tous des anhydrides d'acides mais les acides correspondants n'ont pas toujours été isolés. Leur stabilité augmente avec leur teneur en oxygène. Certains sont utilisés comme oxydants.

L'**anhydride hypochloreux,** Cl_2O, est un gaz jaune-brun facilement liquéfiable et explosif; avec l'eau, il donne l'acide hypochloreux :

$$Cl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2ClOH.$$

C'est un acide très faible et instable (lorsqu'on tente de l'isoler, on n'obtient que l'anhydride), et c'est un oxydant énergique.

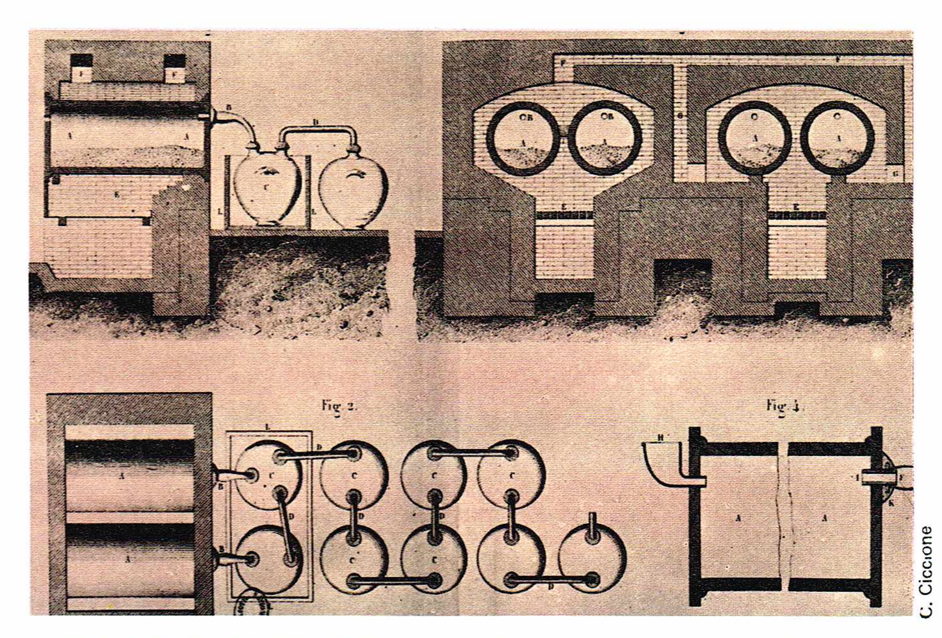
Par contre, les **hypochlorites** sont stables et agissent comme des oxydants forts. Ils sont décomposés par les acides forts. Les solutions d'**hypochlorite de calcium,** $Ca(OCl)_2$, improprement appelé chlorure de chaux, sont utilisées pour le blanchiment des textiles et comme désinfectants.

L'**acide chloreux,** $HClO_2$, auquel correspondrait l'anhydride non isolé, Cl_2O_3, n'existe qu'en solution diluée.

Le **chlorite de sodium,** $NaClO_2$, que l'on obtient à partir du bioxyde de chlore, est utilisé pour le blanchiment des textiles :

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Les chlorites d'argent et de plomb, peu solubles, explosent par percussion.

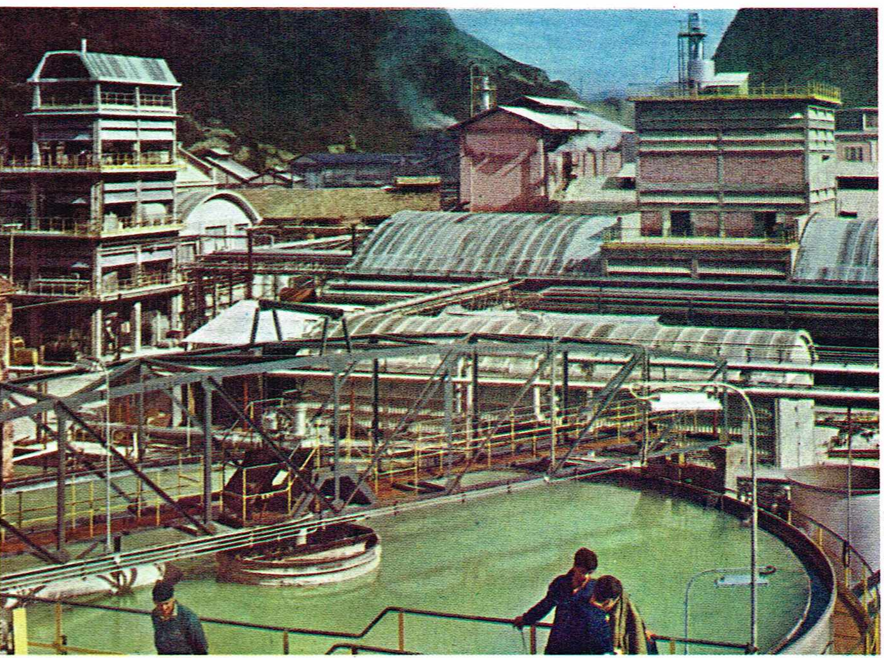


C. Ciccione

▲ *Installations pour la production d'*acides chlorhydrique et nitrique *(planche tirée du* Traité de chimie générale *de V. Pelouze et E. Fremy).*

◀ *Page ci-contre, en haut, tableau des éléments du* groupe VIIB. *En bas, atelier de production de* chlorofluoroalcanes *(nom commercial pour le groupe : flugène) [usine Rhône-Poulenc de Salindres, Gard]. C'est sous sa forme d'acide fluorhydrique anhydre, HF, que le fluor est utilisé industriellement dans la fabrication de* dérivés fluorocarbonés.

▼ *Usine de production de* chlore et de soude. *Industriellement, on prépare le chlore par* électrolyse *du chlorure de sodium fondu ou en solution, et l'on obtient parallèlement de grandes quantités de soude.*



Montecatini - Edison

Le **bioxyde de chlore,** ClO_2, est obtenu industriellement par réduction d'un chlorate par l'acide oxalique :

$$2KClO_3 + 2H_2C_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2H_2O + 2CO_2 + K_2C_2O_4.$$

C'est un gaz jaune-vert, facilement liquéfiable, d'odeur caractéristique, irritante; c'est un désinfectant et un décolorant puissant, mais il est très explosif. En solution avec des bases alcalines, il réagit lentement en donnant des chlorates et des chlorites :

$$2ClO_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O.$$

L'**acide chlorique,** $HClO_3$, non isolable (qui correspondrait à l'**anhydride,** Cl_2O_5), s'obtient en traitant par un acide fort le chlorate de baryum :

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_3.$$

C'est un acide fort et un oxydant énergique en solution concentrée. Les chlorates peuvent être préparés industriellement par électrolyse vers 70 °C de solutions de NaCl dans des électrolyseurs sans diaphragme. L'hypochlorite formé se dismute en chlorate et chlorure :

$$3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl.$$

Le **chlorate de potassium,** $KClO_3$, qui se prépare par électrolyse d'une solution de chlorure de potassium, est utilisé pour la fabrication des allumettes et de certains explosifs. A chaud, le chlorate de potassium se dismute en chlorure et en perchlorate :

$$4KClO_3 \xrightarrow{400\ °C} 3KClO_4 + KCl.$$

L'**oxyde,** Cl_2O_6, peut être préparé par action de l'ozone sur le bioxyde de chlore :

$$2ClO_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + 2O_2.$$

C'est un liquide rouge qui explose facilement. Dans l'eau, il a une réaction neutre, mais, avec les bases, se comporte comme un anhydride mixte, fournissant du chlorate et du perchlorate :

$$2ClO_3 + 2KOH \rightarrow KClO_3 + KClO_4 + H_2O.$$

L'**anhydride perchlorique,** Cl_2O_7, est obtenu en déshydratant l'acide perchlorique par l'anhydride phosphorique. C'est un liquide incolore, huileux, plus stable que les autres oxydes (il n'explose qu'au choc et par chauffage) et qui se dissout lentement dans l'eau pour former l'**acide perchlorique,** $HClO_4$. Ce dernier est obtenu plus facilement par action de l'acide sulfurique sur le perchlorate de potassium. En solution aqueuse, il est dense et huileux comme l'acide sulfurique, et stable s'il n'est pas trop concentré. L'acide perchlorique est l'un des acides les plus forts que l'on connaisse, et, à l'état concentré, c'est aussi un oxydant puissant. Les perchlorates sont tous solubles dans l'eau (toutefois, les perchlorates de potassium, de rubidium et de césium sont peu solubles) et s'obtiennent par oxydation anodique des chlorates. Certains sont utilisés pour la fabrication des explosifs. Le **perchlorate de magnésium,** $Mg(ClO_4)_2$, est un très bon déshydratant pour les gaz.

Brome

Le brome existe dans la nature sous forme de sels divers, mais on le trouve principalement dans des gisements de sels provenant de mers anciennes. La teneur en brome des eaux des mers et des océans est de 0,068 g/l. Le brome est extrait des eaux salées par déplacement et entraînement par le chlore.

C'est un liquide de couleur rouge-brun dégageant des vapeurs rouges désagréables et suffocantes. Sa densité est élevée (3,12). Il est soluble dans l'eau (eau de brome, qui est un oxydant) et plus encore dans le chloroforme et le sulfure de carbone. On peut l'obtenir en traitant un bromure par le chlore :

$$MgBr_2 + Cl_2 \rightarrow Br_2 + MgCl_2.$$

Il ressemble au chlore mais il est moins réactif. Il se substitue à l'hydrogène de nombreux composés organiques, en particulier à la lumière ou en présence de



▶ *Salle d'électrolyse du chlore de l'usine Rhône-Poulenc à Saint-Auban. L'électrolyse s'effectue dans des cellules à fond d'acier (cathode) sur lequel coule le mercure qui se charge en amalgame de sodium, alors que le chlore se dégage à l'anode.*

catalyseurs. Certains de ses composés sont utilisés en pharmacie, en photographie et comme colorants.

L'**acide bromhydrique,** HBr, est un gaz que l'on peut obtenir par action du brome sur l'hydrogène par synthèse photochimique à froid :

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

ou bien par action de l'eau sur le tribromure de phosphore :

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr.$$

C'est un acide fort. Il dissout les métaux avec production d'hydrogène. Les bromures sont très solubles dans l'eau. Le bromure d'argent (utilisé dans les pellicules photographiques) et le bromure de plomb sont très peu solubles dans l'eau.

Les composés oxygénés du brome ont peu d'intérêt pratique. On les obtient de façon identique aux composés correspondants du chlore. On connaît en particulier l'**anhydride hypobromeux,** Br_2O, le **dioxyde,** BrO_2, les **acides hypobromeux,** HBrO, et **bromique,** $HBrO_3$. Les **hypobromites** et les **bromates** s'obtiennent de façon analogue aux hypochlorites et aux chlorates.

Iode

La plus grande partie de l'iode produit industriellement dans le monde provient des eaux mères de la purification des nitrates du Chili; on l'extrait aussi des cendres de certaines Algues, de certaines eaux minérales et enfin des eaux salées qui accompagnent le pétrole brut.

A partir des iodures, on peut obtenir l'iode par oxydation avec le chlore :

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$$

à partir des iodates, par réduction avec le bisulfite :

$$2IO_3^- + 5HSO_3^- \rightarrow I_2 + 5SO_4^{--} + 3H^+ + H_2O.$$

On le purifie par sublimation. L'élément se présente sous forme de lamelles gris-noir à l'éclat métallique, et ses vapeurs sont d'un violet intense. Il est peu soluble dans l'eau, par contre facilement soluble dans les solutions d'iodures alcalins avec formation de complexes. Il se dissout facilement dans l'alcool (teinture d'iode), l'éther, avec une coloration brune, et dans le sulfure de carbone et le chloroforme avec une coloration violette.

Chimiquement, l'iode est semblable au chlore et au brome, mais il réagit moins facilement, même avec l'hydrogène. Beaucoup de ses propriétés chimiques témoignent d'un certain comportement métallique. L'iode et les polyiodures alcalins se comportent comme des oxydants. L'intense coloration bleue que donne l'iode en présence de solutions aqueuses concentrées d'amidon est mise à profit en analyse chimique.

L'**acide iodhydrique,** IH, se forme par synthèse directe à froid ou, de préférence, en traitant par l'iode des composés hydrogénés, par exemple :

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2IH + S.$$

C'est un gaz incolore, d'odeur piquante, très soluble dans l'eau. La solution aqueuse est un acide fort. En solution concentrée, par action de l'air :

$$O_2 + 4HI \rightarrow 2H_2O + 2I_2$$

ou de la lumière, la solution brunit en libérant de l'iode.

Les **iodures** sont généralement solubles, à l'exception des iodures d'argent, de mercure, de thallium et de plomb.

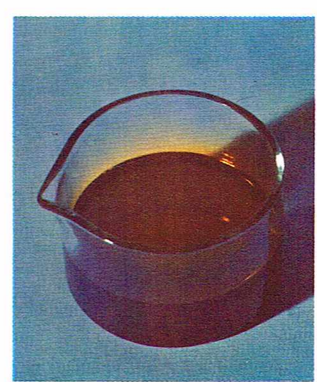
Certains iodures comme les iodures alcalins peuvent additionner de l'iode en formant des polyiodures :

$$I^- + I_2 \rightarrow I_3^- \ (+ I_2 \rightarrow I_5^-, \text{etc.}).$$

L'acide iodhydrique en solution peut agir comme réducteur énergique, car il tend à former de l'iode élémentaire avec une relative facilité.

Parmi les composés oxygénés de l'iode, l'**anhydride iodique,** I_2O_5, qui correspond à l'**acide** HIO_3, est un solide cristallin très soluble dans l'eau. C'est un acide fort et un oxydant énergique. Les **iodates** sont généralement moins solubles que les chlorates correspondants.

Rhône-Poulenc. Service A.T.C.



A. Rizzi

▲ ***Le brome** est un liquide de couleur rouge-brun dégageant des vapeurs rouges désagréables et suffocantes.*

L'**acide periodique,** HIO_4, donne avec l'eau des hydrates qui se comportent à leur tour comme des acides (par exemple, $HIO_4 \cdot 2H_2O$ se comporte comme l'acide H_5IO_6 appelé **acide paraperiodique**).

On ne connaît pas les acides iodeux et hypo-iodeux. Les hypo-iodites peuvent exister transitoirement en solution alcaline et à froid.

Dans certains solvants organiques, l'iode peut se dissocier selon l'équilibre suivant :

$$I_2 \rightleftharpoons I^- + I^+.$$

Au cation I^+ correspondent certains sels comme le **perchlorate d'iode,** $ICIO_4$. On connaît aussi le cation I^{3+} qui a un comportement typiquement métallique et donne des composés jaunes du type IA_3 : par exemple, $I(ClO_4)_3$.

Astate

C'est un élément que l'on n'obtient qu'artificiellement :

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

et ses isotopes ont une durée de vie très brève. Il a un comportement chimique plus semblable à celui du polonium qu'à celui de l'iode. L'astate se sublime.

Groupe VIII

Il est formé par les éléments suivants : fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), platine (Pt) et les métaux de la famille du platine. Tous ces éléments présentent la structure typique des métaux de transition. Les trois éléments Fe, Co, Ni de la première triade possèdent des rayons extrêmement voisins et ont des propriétés très semblables. Les deux autres triades sont réunies dans le groupe de la « mine du platine ».

Ce sont tous des métaux blanc-gris, difficilement fusibles, qui, en accord avec leur place dans la classification périodique, peuvent présenter tous les degrés d'oxydation de + 1 à + 8 avec des degrés de stabilité différents. Le ruthénium (Ru) et l'osmium (Os) sont les seuls à posséder un degré d'oxydation + 8 stable. Le cobalt, le rhodium (Rh) et l'iridium (Ir) (en particulier les deux derniers) forment des complexes stables au degré d'oxydation + 3. Le nickel, le palladium (Pd) et le platine sont particulièrement stables au degré d'oxydation + 2. Tous possèdent la caractéristique d'adsorber de grandes quantités de gaz, en particulier l'hydrogène, et constituent, à l'état finement divisé, les catalyseurs de nombreuses réactions.

Leur diffusion dans la nature est très variable. Le fer est très diffusé et assez abondant; par contre, les métaux de la mine du platine sont extrêmement rares.

Signalons enfin que l'osmium et le platine sont les éléments dont la masse spécifique est la plus élevée. Le fer, le cobalt et le nickel sont fortement magnétiques, en particulier le fer.

Fer

Très répandu dans l'écorce terrestre (4,20 %), on le trouve cependant très rarement à l'état natif. Certaines météorites ferreuses peuvent contenir plus de 90 % de fer. On trouve le fer dans les *oxydes* (*magnétite* Fe_3O_4, *hématite* Fe_2O_3, *limonite* $Fe_2O_3 \cdot H_2O$), les *carbonates* (*sidérite* $FeCO_3$), les *sulfures* (*pyrite* FeS_2), dans les *phosphates*, et dans les *silicates*. Les minerais d'où l'on extrait le fer sont principalement les *oxydes* et les *carbonates*. Les oxydes sont traités dans des hauts fourneaux fonctionnant en continu. Le charbon sert de combustible; il permet d'atteindre des températures élevées et joue le rôle de réducteur :

$$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$$
$$Fe_2O_3 + 3CO \rightleftharpoons 2Fe + 3CO_2$$
$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO.$$

Dans la métallurgie du fer, le minerai est d'abord soumis à un concassage et au criblage, et à différents autres traitements permettant de le mettre sous la meilleure forme pour son traitement ultérieur.

Dans une usine sidérurgique moderne, on élabore l'acier en plusieurs étapes. Le minerai est d'abord réduit dans un haut fourneau ; à 1 400 °C, on obtient un produit liquide riche en carbone (3,5 à 4,5 %) appelé *fonte*. La fonte est transformée en *acier liquide,* à 1 600 °C, par affinage dans un creuset à l'oxygène pur et désoxydation (au ferromanganèse). La coulée de l'acier est réalisée ensuite soit dans des moules en sable (aciers moulés), soit plus généralement en lingotières, soit encore dans une installation de coulée continue donnant directement des demi-produits. On procède ensuite, après solidification et démoulage, excepté pour le dernier type de coulée, à un chauffage et à une homogénéisation de température des lingots vers 1 200 °C dans des fours pits (verticaux). Les lingots sont ensuite transformés par laminage sur des trains dégrossisseurs duoréversibles (dits « blooming » ou « slabbing ») en *blooms* s'il s'agit de produits longs, en *brames* s'il s'agit de produits plats. Le laminage est ensuite pratiqué à chaud sur des trains finisseurs de types très variés selon que l'on désire obtenir des tôles, des profilés (rails, poutrelles, etc.).

Il peut se faire aussi que l'on dispose de fonte liquide stockée avant traitement à l'aciérie. Les procédés employés par la suite sont alors pneumatiques ou sur sol. Dans le premier cas, l'agent affinant peut être l'oxygène (procédé LD pour la conversion des fontes hématites, procédés dérivés pour la fonte phosphoreuse et procédé Kaldo) ou l'air atmosphérique (procédé Thomas pour la conversion des fontes phosphoreuses et, parfois encore, procédé Bessemer pour les fontes hématites). Il peut se faire également qu'on cherche à valoriser les ferrailles, et, dans ce cas, on emploie le four Martin à enfournement solide ou le four électrique à arcs, qui,



▶ ***Une mine de fer à ciel ouvert (États-Unis).***

Eléments du groupe VIII									
Propriétés	Fer	Cobalt	Nickel	Famille du platine					
				Ruthénium	Rhodium	Palladium	Osmium	Iridium	Platine
Numéro atomique	26	27	28	44	45	46	76	77	78
Masse atomique	55,85	58,94	58,71	101,1	102,9	106,4	190,2	192,2	195,1
Rayon atomique (en Å)	1,165	1,157	1,149	1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,38
Configuration électronique	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Densité	7,86	8,80	8,90	12,3	12,4	12,03	22,7	22,65	21,45
Point de fusion (en °C)	1530	1490	1452	2400	1966	1555	2700	2454	1774
Point d'ébullition (en °C)	2735	3100	2830	4900	3900	3170	4600	4500	3800

▲ ***Tableau des éléments du* groupe VIII.**



E.P.S.

▶ *Une des étapes de la métallurgie du fer : le minerai est d'abord réduit dans un haut fourneau ; à 1 400 °C, on obtient un produit liquide,* **la fonte.**



Parimage

réservé naguère à l'élaboration de qualité, tend à devenir un engin de grosse production.

Le fer est rarement utilisé, car il serait trop ductile et malléable. Par contre, on utilise une grande variété d'aciers dans lesquels les propriétés du fer sont améliorées par des quantités variables d'un ou plusieurs autres métaux.

Le fer métallique est inaltérable dans l'air sec et dans l'eau exempte de gaz carbonique. A l'air humide, il se recouvre de rouille [oxyde de fer hydraté $FeO(OH)$] qui ne forme pas un revêtement protecteur, d'où une corrosion rapide et complète :

$$Fe + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2$$
$$2Fe(HCO_3)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeO(OH) + 4CO_2 + H_2O.$$

Il se dissout facilement dans les acides même dilués avec formation d'hydrogène :

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2.$$

Porté au rouge, il décompose l'eau :

$$3Fe + (4 + n)H_2O \rightarrow Fe_3O_4 \cdot nH_2O + 4H_2$$

en se transformant en oxydes qui, à leur tour, peuvent être réduits par l'hydrogène formé. L'acide nitrique concentré ne dissout pas le fer, en raison d'un phénomène de passivation.

On connaît les oxydes suivants : FeO, l'*oxyde ferreux,* Fe_2O_3, l'*oxyde ferrique,* et Fe_3O_4, un *oxyde salin* qui constitue le minerai, la magnétite.

L'**oxyde ferreux,** FeO, peut être obtenu, par exemple, par chauffage, à l'abri de l'air, d'oxalate ferreux :

$$FeC_2O_4 \rightarrow FeO + CO + CO_2.$$

Il est instable, même à température ambiante, et se décompose rapidement à froid en fer et Fe_3O_4 :

$$4FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe.$$

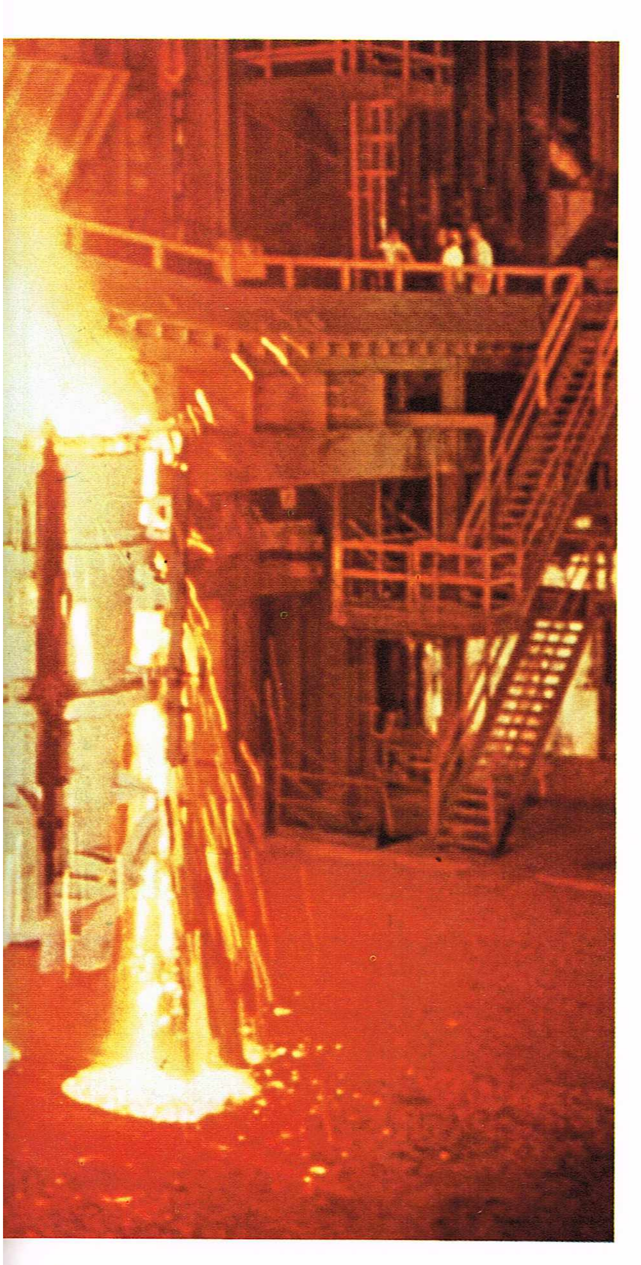
L'**hydrate de fer,** $Fe(OH)_2$, est une base faible qui se forme lorsqu'on traite une solution de sel ferreux par une base. C'est un précipité qui se présente sous la forme d'une masse gélatineuse verte qui fonce rapidement par oxydation à l'air.

L'**oxyde ferrique,** Fe_2O_3 (ou **sesquioxyde de fer**), se forme lorsque l'on chauffe à l'air un grand nombre de composés du fer. On l'utilise comme abrasif et comme pigment rouge. Fortement calciné, il devient insoluble dans les acides. On le trouve dans la nature sous forme d'hématite, qui est le principal minerai de fer.

L'**hydroxyde,** $Fe(OH)_3$, est obtenu par action des bases alcalines ou de l'ammoniac sur les sels ferriques ; c'est un gel brunâtre. Dans la soude caustique concentrée, il peut se dissoudre en donnant du **ferrite,** $NaFeO_2$, dont le comportement est amphotère.

L'**oxyde salin,** Fe_3O_4, est constitué par la magnétite (aimant naturel) et conduit relativement bien l'électricité. C'est un oxyde mixte, contenant à la fois des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, et ayant la formule d'une spinelle :

$$[Fe^{3+} + Fe^{2+}]\ O_4^{2-}.$$



C'est l'oxyde qui se forme lorsqu'on chauffe le fer à l'air à une température supérieure à 1 100 °C, température à laquelle l'oxyde ferrique perd de l'oxygène :

$$3Fe_2O_3 \xrightarrow{1\,100\,°C} 2Fe_3O_4 + 1/2O_2.$$

Il faut signaler aussi divers **sulfures de fer** dont les principaux sont FeS **(sulfure ferreux)** et FeS_2, abondamment diffusé dans le minerai appelé pyrite. Le sulfure ferreux s'obtient par précipitation d'un sel ferreux par un sulfure alcalin. Il est facilement décomposé par les acides en libérant de l'hydrogène sulfuré.

La **pyrite,** FeS_2, n'est pas un véritable sulfure mais doit être considérée comme un disulfure constitué par l'anion S_2^{--}. Par combustion de la pyrite, on obtient l'oxyde ferrique :

$$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2.$$

Ainsi, le fer tend à donner des composés dans lesquels il se trouve à l'état d'oxydation + 2 (composés ferreux) et + 3 (composés ferriques). Les sels ferreux à l'état solide et en solution ont une coloration vert clair. Ils se forment lorsque l'on traite le fer par un acide, même oxydant, pourvu qu'il soit dilué et froid. Ils s'oxydent en sels ferriques, lentement en solution acide, rapidement en milieu neutre et presque instantanément en milieu alcalin. A froid, ils absorbent l'oxyde d'azote en formant un complexe $[FeNO]^{++}$, de couleur brune, cette coloration pouvant disparaître par chauffage (cette réaction est utilisée pour l'identification des acides nitreux et nitrique qui forment des oxydes d'azote par réduction en présence de sels ferreux).

Le sel ferreux le plus commun est le **sulfate :**

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O\,;$$

le **sulfate de fer et d'ammonium :**

$$(NH_4)_2\,SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$$

(sel de Mohr), moins oxydable, est utilisé dans les colorants, comme désinfectant et pour des emplois divers.

Les **carbonates, phosphates** et **silicates ferreux** sont assez répandus dans les minéraux.

L'**oxalate ferreux,** FeC_2O_4, donne avec l'oxalate de potassium un sel complexe utilisé en photographie comme réducteur. Les sels ferriques ont des ressemblances avec les sels d'aluminium, avec lesquels ils sont isomorphes. On les obtient par oxydation des sels ferreux, lesquels peuvent être réformés grâce à l'emploi d'oxydants énergiques.

Le **chlorure ferrique,** $FeCl_3$, anhydre, est obtenu en chauffant de la limaille de fer dans un courant de chlore :

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3.$$

On l'utilise comme catalyseur en chimie organique.

Le **sulfate ferrique,** $Fe_2(SO_4)_3$, peut donner des aluns bien cristallisés.

Il existe aussi des composés dans lesquels le fer se trouve au degré d'oxydation + 4 comme les **perferrites** ($BaFeO_3$, par exemple), assez stables en milieu alcalin mais qui se décomposent en présence d'acides avec libération d'oxygène. Les composés du fer au degré d'oxydation + 6 sont relativement plus stables. Il s'agit des **ferrates** (K_2FeO_4) que l'on obtient à partir du fer ou des sels ferriques, grâce à des oxydants forts (nitrate de potassium, chlore, peroxyde de sodium). Ils sont isomorphes des chromates et des sulfates, et sont solubles dans l'eau qui peut les décomposer :

$$2K_2FeO_4 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4KOH + 3/2O_2.$$

Le fer ferreux et ferrique forme avec les ions CN^- des complexes extrêmement importants. Les **hexacyanoferrates** $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sont peu dissociés en solution et ne donnent plus les réactions caractéristiques des ions ferreux et ferriques. L'**hexacyanoferrate** (II) **de potassium,** $K_4\,[Fe(CN)_6]$, ou **ferrocyanure de potassium,** est obtenu par décomposition avec le sel de calcium correspondant; le **ferricyanure de potassium** est $[FeK_3(CN)_6]$.

Ces ions entrent dans des réactions complexes conduisant à des produits importants. Le **bleu de Prusse** ou **ferrocyanure ferrique** est utilisé comme pigment bleu foncé $Fe\,[Fe(CN)_6]_3$. Le **ferrocyanure de potassium** n'est pas toxique mais, chauffé en présence d'acide sulfurique dilué, il dégage de l'acide cyanhydrique. L'**acide ferrocyanhydrique,** $H_4Fe(CN)_6$, est un solide blanc que l'on obtient en traitant le sel de baryum par l'acide sulfurique. Il se décompose en s'oxydant partiellement à l'air. En plus du bleu de Prusse, de nombreux ferrocyanures sont colorés et utilisés en analyse (par exemple, pour le cuivre). Le **ferrocyanure ferreux,** par contre, est blanc mais devient bleu à l'air par oxydation.

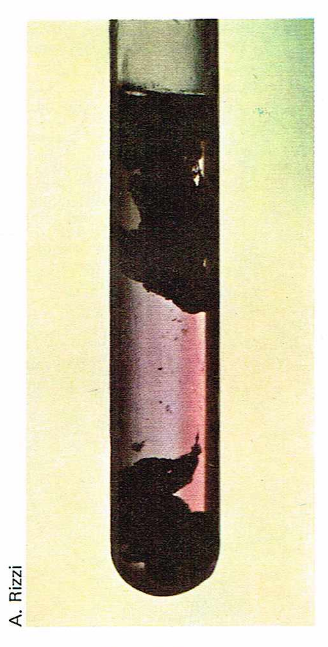
Le **ferricyanure de potassium,** $K_3\,[Fe(CN)_6]$, est obtenu par oxydation du ferrocyanure :

$$K_4\,[Fe(CN)_6] + 1/2Cl_2 \rightarrow K_3\,[Fe(CN)_6] + KCl.$$

Il se présente sous forme de cristaux rouge foncé, mais la poudre est jaune et la solution jaune verdâtre. Avec les sels ferreux, on obtient un précipité bleu. L'acide ferricyanhydrique, $H_3Fe(CN)_6$, est plus instable que l'acide ferrocyanhydrique.

Parmi les complexes du fer, il faut encore citer le **fer pentacarbonyle,** $Fe(CO)_5$, qui se forme par action directe de l'oxyde de carbone sur le fer finement divisé. Il est instable à la chaleur; on connaît aussi $Fe_2(CO)_9$ et $Fe_3(CO)_{12}$.

Actuellement, la production par certaines industries de sous-produits contenant du fer en quantités importantes pose des problèmes de récupération. Il s'agit en particulier des bains décapants de l'industrie de l'acier, qui renferment $FeSO_4$ et $FeCl_2$, et des « boues rouges » du procédé Bayer pour la fabrication de l'aluminium, qui contiennent de l'oxyde ferrique hydraté.



A. Rizzi

▲ *Précipité de sulfure de* **cobalt.**

Cobalt

Le cobalt, très rare à l'état natif et assez peu répandu dans l'écorce terrestre, se trouve dans quelques minerais qui sont des *arséniures* ($CoAs_2$) et des *sulfo-arséniures* (CoAsS). Dans la métallurgie du cobalt, qui est une opération longue et complexe, après élimination de la gangue par flottation, le minerai est grillé. Le soufre et l'arsenic s'éliminent à l'état d'oxydes volatils. La solution obtenue par attaque chlorhydrique est traitée par H_2S en milieu acide. Ni et Co restent en solution. Par action combinée de la chaux et du chlore agissant comme oxydant, le métal s'oxyde. L'oxyde Co_2O_3 hydraté précipite. On le réduit enfin, après calcination, par le carbone ou l'hydrogène. Il est difficile d'éliminer totalement du cobalt le nickel qui intervient comme une impureté aux caractères très voisins de ceux du cobalt.

Le cobalt est un métal blanc argenté, fragile, ne se travaillant pas à froid. Il est ferromagnétique mais moins que le fer. Il ne s'altère pas à l'air. Il se dissout facilement dans l'acide nitrique mais plus lentement dans les acides sulfurique et chlorhydrique. On l'utilise dans certains aciers spéciaux, dans les aimants, et comme catalyseur. Les composés du cobalt sont utilisés dans l'industrie des émaux, de la poterie, du verre et des peintures.

On connaît les *composés cobalteux,* correspondant au degré d'oxydation $+2$, et les *composés cobaltiques,* dérivant du degré d'oxydation $+3$.

L'**hydroxyde de cobalt,** $Co(OH)_2$, bleu, vire au rose en solution. Par déshydratation, il fournit l'**oxyde,** CoO, gris-vert, que l'on peut aussi former par action du métal sur la vapeur d'eau :

$$Co + H_2O \rightleftharpoons CoO + H_2.$$

Le **chlorure de cobalt,** $CoCl_2$, est bleu lorsqu'il est anhydre et rose sous forme hydratée. C'est une caractéristique commune à tous les sels cobalteux qui peuvent ainsi servir d'indicateur de la présence d'humidité. Les sels cobalteux calcinés avec de l'aluminium donnent un **aluminate de cobalt,** $Co(AlO_2)_2$, de couleur bleue.

En oxydant l'hydrate cobalteux, on obtient l'**hydrate cobaltique,** $Co(OH)_3$, noir, qui, par déshydratation à 160 °C, se transforme en **oxyde,** Co_2O_3, noir.

Les sels cobaltiques sont peu nombreux. On notera simplement le **fluorure de cobalt,** CoF_3, qui est un agent de fluoration que l'on obtient par action du fluor sur le chlorure cobalteux.

$$CoCl_2 + 3/2F_2 \rightarrow CoF_3 + Cl_2.$$

Le cobalt III a une grande tendance à former des complexes ioniques. Parmi ceux-ci, on peut mentionner le complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ et l'acide correspondant, ainsi que $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ dont le sel de potassium, peu soluble, est utilisé en chimie analytique :

$$Co^{++} + 7NO_2^- + 2H^+ \rightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-} + NO + H_2O.$$

Parmi les complexes du cobalt, il faut enfin citer les **cobalt carbonyles,** $Co_2(CO)_8 \cdot Co(CO)_4$ et l'**hydrure,** $HCo(CO)_4$, qui interviennent dans la catalyse de la synthèse OXO des aldéhydes.

Si l'on chauffe l'oxyde et l'hydrate de cobalt, on obtient finalement l'**oxyde salin** noir, Co_3O_4.

Les **oxydes,** Co_2O_3 et Co_3O_4, se dissolvent avec difficulté dans les acides en formant les sels cobalteux correspondants et de l'oxygène :

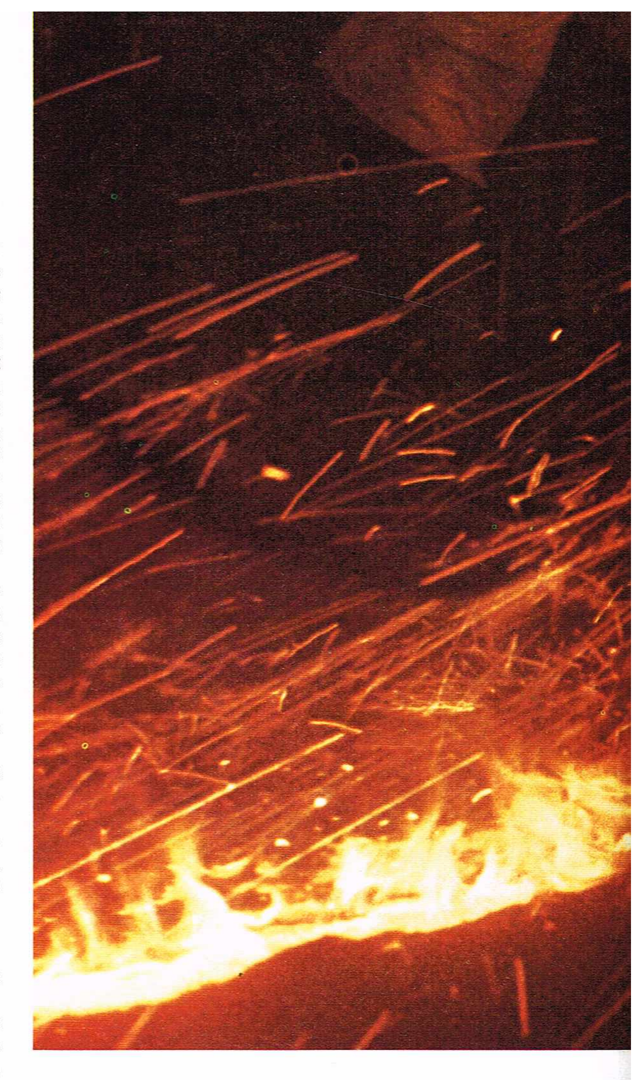
$$Co_3O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CoSO_4 + 1/2O_2 + 3H_2O.$$

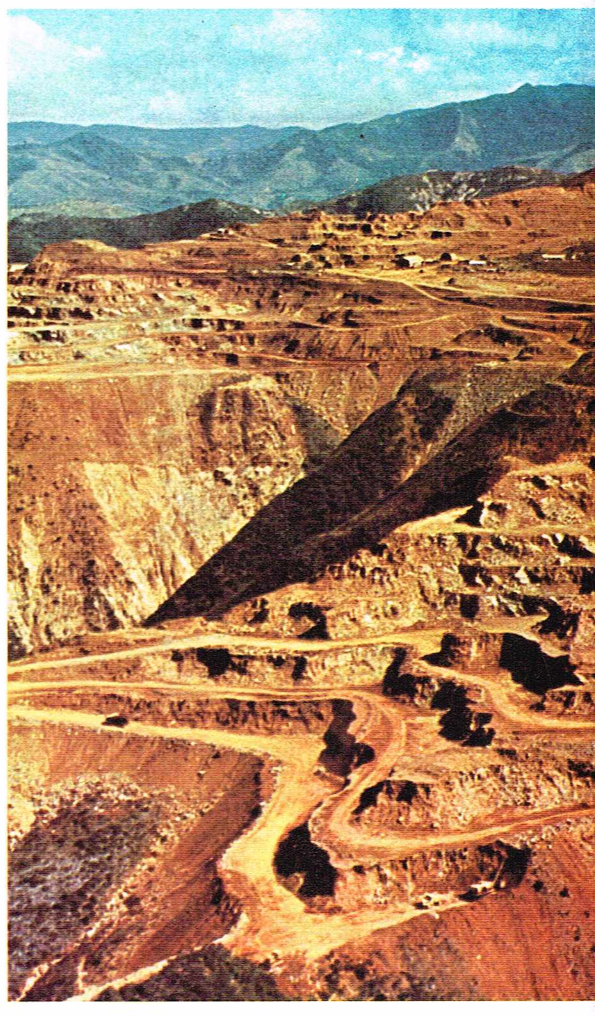
Le cobalt est indispensable à la vie, la **vitamine B_{12},** complexe du cobalt trivalent, est un facteur d'antianémie pernicieuse. Le cobalt joue un rôle dans la nutrition animale et végétale (oligo-élément). L'isotope radioactif ^{60}Co est utilisé en médecine (cobalthérapie).

Nickel

On trouve le nickel dans la nature à l'état natif ou sous forme de *sulfures (pyrrhotine),* de *silicates (garniérite),* d'*arséniures (nickélite)* ou d'*oxydes (latérites).*

La métallurgie du nickel est assez complexe ; plusieurs méthodes permettent d'extraire le métal pur, parmi lesquelles les trois plus importantes sont l'exploitation électrique, la réduction chimique et le procédé au carbonyle. Les minerais sulfurés, après les traitements habituels, sont grillés pour former une matte sulfurée

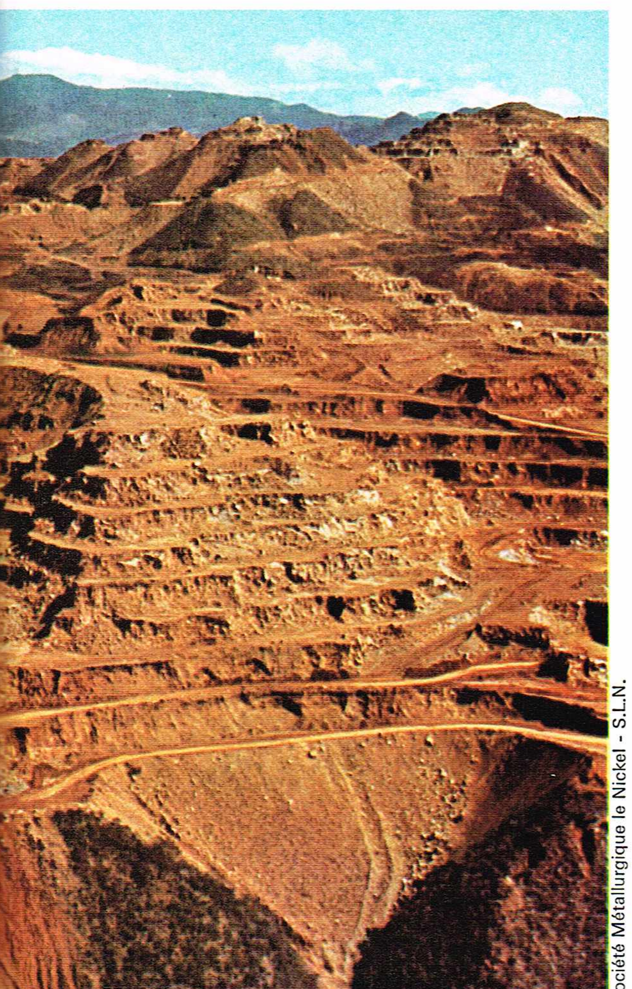




▶ *Plateau d'extraction de* **nickel** *en Nouvelle-Calédonie.*

Société Métallurgique le Nickel - S.L.N.

▲ ***Une des étapes de la métallurgie du nickel : une coulée de scories (Doniambo, Nouvelle-Calédonie).***



Société Métallurgique le Nickel - S.L.N.

qui est ensuite transformée en oxyde, NiO, qui peut être réduit par le carbone. On peut produire du nickel pur par le procédé Mond qui consiste à transformer le nickel du minerai en un composé volatil, le *nickel tétracarbonyle,* $Ni(CO)_4$, qui est ensuite décomposé par la chaleur en nickel et en oxyde de carbone que l'on recycle. On peut enfin fondre et couler les mattes sous forme d'anodes qui permettent de purifier le métal par voie électrolytique.

Le nickel est un métal blanc brillant, malléable, résistant à la corrosion dans de nombreux milieux, fortement magnétique, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. On peut le laminer et l'étirer en fils. Il réagit au rouge avec la vapeur d'eau. Sa résistance élevée aux alcalis concentrés et aux agents atmosphériques justifie son utilisation dans le nickelage pour la protection d'autres métaux. Il peut adsorber de nombreux gaz et en particulier l'hydrogène. Il est très utilisé sous différentes formes comme catalyseur d'hydrogénation. Le *nickel de Raney* est une forme extrêmement divisée de nickel que l'on obtient par réaction de la soude sur un alliage (50/50) de nickel et d'aluminium. Le traitement à la soude a pour effet de solubiliser l'aluminium et de fournir du nickel dont l'activité catalytique résulte de l'extrême division.

Les applications du nickel sont nombreuses. Il est surtout utilisé dans la fabrication de l'acier inoxydable, dans le nickelage, dans la préparation de différents alliages au nickel et dans de nombreux autres usages, dont la catalyse.

Parmi les principaux composés du nickel II il faut signaler l'**oxyde,** NiO, vert clair, que l'on obtient par calcination de certains sels :

$$NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2.$$

L'**hydroxyde,** $Ni(OH)_2$, est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'ammoniaque avec formation du complexe : $[Ni\ (NH_3)_6]^{++}$; il est aussi vert clair comme une bonne partie des composés du nickel II.

Le **sulfate de nickel et d'ammonium :**

$$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2\ SO_4 \cdot 6H_2O$$

est utilisé dans les bains de nickelage. Avec la diméthylglyoxime, les sels de nickel donnent le complexe suivant utilisé en analyse chimique :

```
                    H
                  /   \
   CH3           O     O           CH3
      \          |     ↑          /
       C  =  N         N  =  C
       |        ↘     /       |
       |          Ni          |
       |        /     ↖       |
       C  =  N         N  =  C
      /          ↓     |          \
   CH3           O     O           CH3
                  \   /
                    H
```

Par oxydation des composés du nickel II en milieu alcalin, on obtient l'**oxyde** et l'**hydroxyde** de formules Ni_2O_3 et $Ni(OH)_3$, peu stables et qui se décomposent en cédant de l'oxygène.

Les complexes du nickel III avec les cyanures sont moins stables que ceux du cobalt. Le cobalt et le nickel donnent les sulfures CoS et NiS noirs et solubles dans les acides.

Éléments de la famille du platine

On les trouve tous à l'état natif, en mélange ou en alliages entre eux dans des proportions diverses. Le platine, le plus abondant ($2 \cdot 10^{-5}$ % dans l'écorce terrestre), a été découvert en 1735. Le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium furent identifiés entre 1803 et 1804, et le ruthénium a été découvert en 1845. On les obtient comme sous-produits de l'affinage d'autres métaux comme le cuivre ou le nickel.

La séparation de ces éléments est rendue assez difficile par la similitude de leurs propriétés, lesquelles peuvent en outre varier selon qu'ils sont à l'état pur ou en mélanges avec d'autres métaux de la même famille. Par exemple, alors que le platine est facilement soluble dans l'eau régale et que l'iridium ne s'y dissout pas, un alliage platine-iridium traité par l'eau régale laisse en solution dans l'eau régale une partie de son iridium.

On peut, par exemple, oxyder le platine brut renfermant les autres éléments par le peroxyde de sodium, traiter à l'eau et distiller dans un courant de chlore. Les tétroxydes de ruthénium, RuO_4, et d'osmium, OsO_4, distillent et on les sépare ultérieurement l'un de l'autre par distillation dans un courant de chlore. La solution résiduelle est traitée à l'eau régale et au chlorure d'ammonium. Il précipite alors de l'hexachloroplatinate et de l'hexachloroiridate d'ammonium qui sont ensuite décomposés en présence de plomb. On dissout le plomb dans l'acide nitrique et il reste une « éponge » de platine et d'iridium. On dissout le platine dans l'eau régale et il reste l'iridium. Les eaux mères de la précipitation du platine et de l'iridium sont traitées par le cyanure mercurique. Le cyanure de palladium précipite tandis que le rhodium reste en solution où il est réduit par le magnésium.

Tous ces métaux ont comme caractéristique commune une résistance élevée aux agents chimiques. Ce sont tous en effet des métaux nobles, c'est-à-dire difficilement oxydables (leurs oxydes sont instables) et insolubles dans les acides.

▼ *Installation industrielle pour la production de nickel à Nouméa. En Nouvelle-Calédonie existent les plus grands gisements de garniérite, l'un des principaux minerais de nickel.*



S.E.F.

Ruthénium et osmium

Le **ruthénium** est parmi les éléments les plus rares de la famille du platine. C'est un métal gris acier, dur et cassant, inattaquable par les acides. L'eau régale le dissout seulement en présence d'oxygène avec formation du **trichlorure**, $RuCl_3$; ce dernier peut aussi être obtenu par chauffage du métal pulvérisé dans un courant de chlore ou encore, à partir du bioxyde, RuO_2, par action de l'acide chlorhydrique :

$$RuO_2 + 4HCl \rightarrow RuCl_3 + 1/2Cl_2 + 2H_2O.$$

A l'air, le ruthénium en poudre s'oxyde en formant le **sesquioxyde**, Ru_2O_3. Le **bioxyde**, RuO_2, peut être obtenu par action de l'oxygène à froid sur le métal. Parmi les sels de ruthénium, il faut citer les **ruthénates** (par exemple, K_2RuO_4) et les **perruthénates** comme $KRuO_4$. Dans le **tétroxyde de ruthénium**, RuO_4, le métal est au degré d'oxydation $+8$; il s'agit d'un composé solide sous forme d'aiguilles jaunes qui fondent à 25 °C. Il est peu stable et se dissocie en RuO_2 et en oxygène. Le ruthénium forme enfin des composés carbonyles et de nombreux complexes de coordination.

L'**osmium**, très semblable au ruthénium, est l'élément le plus rare de la famille du platine et celui qui a la densité la plus élevée (22,7). Parmi ses composés les plus importants se trouvent le **bioxyde**, OsO_2, et le **tétroxyde**, OsO_4. Ce dernier est obtenu sous forme de cristaux jaune clair en calcinant à l'air le métal en poudre. Le tétroxyde est volatil, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; la solution est neutre, a une odeur caractéristique et une toxicité élevée. On l'utilise comme oxydant et catalyseur de certaines réactions de la chimie organique ainsi qu'en histologie. On peut enfin signaler l'**octafluorure d'osmium**.

Les applications du ruthénium, de l'osmium et de leurs composés sont assez rares.

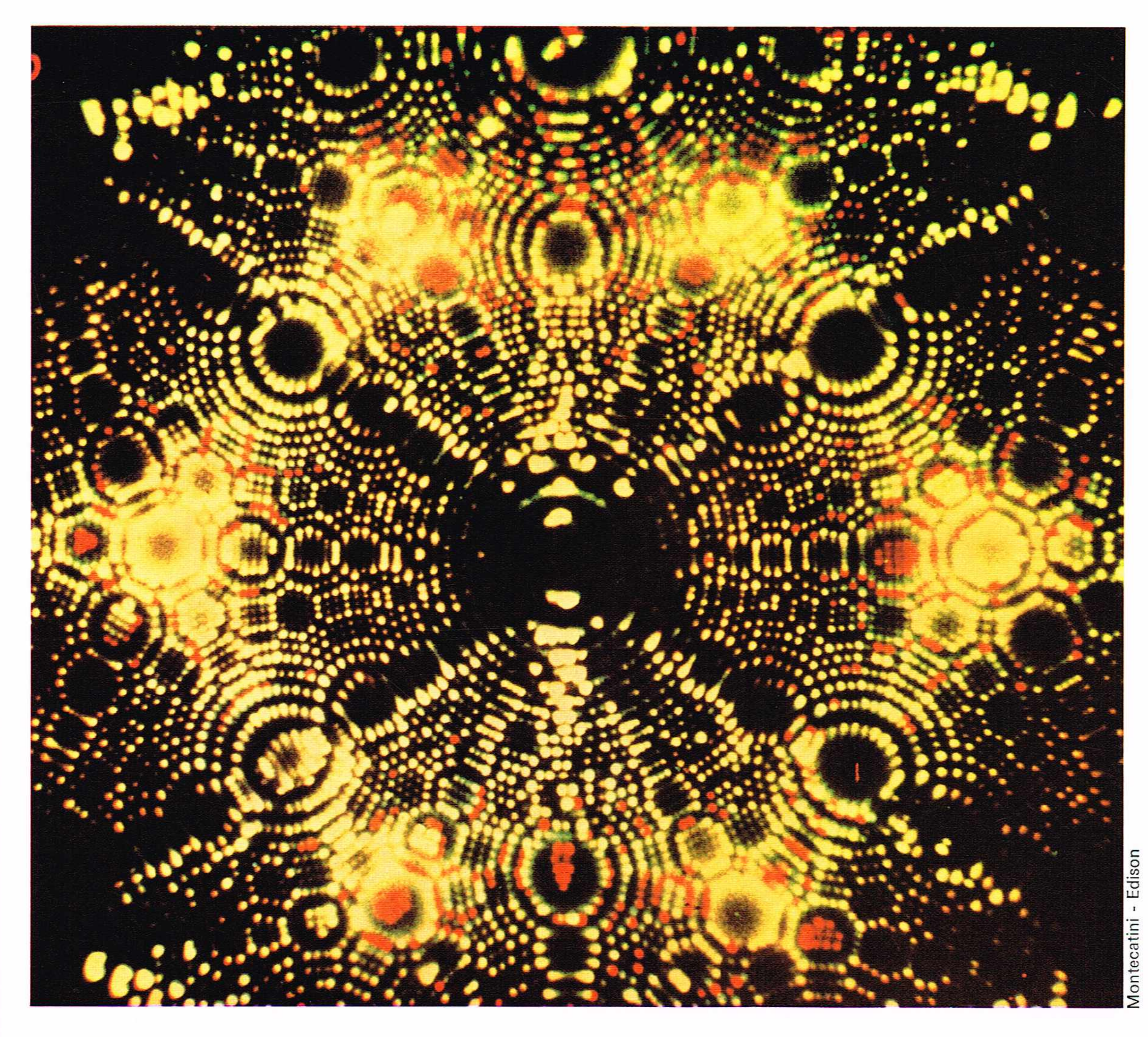
Rhodium et iridium

Ces métaux sont tous deux assez durs, très résistants aux acides mais oxydables à l'air, à chaud. Leurs composés principaux sont ceux dans lesquels l'élément est au degré d'oxydation $+3$, en particulier pour le rhodium.

Le rhodium et l'iridium peuvent former de nombreux complexes. A l'état finement divisé ou sous forme de complexes, ce sont des catalyseurs très actifs.

Le **rhodium**, lorsqu'il est sous forme compacte, n'est attaqué que par le fluor à chaud, mais, sous forme finement divisée (comme on l'obtient par exemple par réduction de ses sels), on peut l'attaquer par l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et chaud. Il adsorbe assez bien l'hydrogène et n'est pas « empoisonné » par les composés soufrés. On l'utilise souvent en alliage avec le platine, par exemple dans les catalyseurs utilisés pour la synthèse de l'acide nitrique par combustion de l'ammoniac. Le rhodium est aussi employé en alliage avec le platine pour la préparation de couples thermo-électriques. Le rhodium a un effet protecteur sur d'autres métaux que le platine.

L'**iridium** doit son nom aux colorations variées de ses différents sels. Il est souvent utilisé en alliage avec le platine (qu'il rend plus résistant) pour la fabrication de creusets, capsules et électrodes. A l'état de poudre, il s'oxyde à l'air au rouge en formant le **bioxyde**, IrO_2, et, dans ces conditions, il est aussi attaqué par le chlore. Il existe sous des degrés d'oxydation plus nombreux que le rhodium. En effet, en plus du degré d'oxydation $+3$,



Montecatini - Edison

◀ ***Photographie, prise au microscope à ionisation de champ, d'une pointe d'aiguille de platine refroidie à une température voisine du zéro absolu (agrandissement :*** $\times 2 \cdot 10^6$***).***

on le trouve aux degrés + 4, + 2 et + 1. Parmi ses nombreux sels et composés complexes, on citera les **chloro-iridates** comme Na_2IrCl_6 :

$$Ir + 2NaCl + 2Cl_2 \rightarrow Na_2IrCl_6.$$

Palladium et platine

Ils sont ductiles, pas très durs et plus facilement fusibles que les autres éléments du groupe. Ils sont en outre davantage attaqués par les acides, mais ont une faible affinité pour l'oxygène. Ils sont très actifs comme catalyseurs et présentent les degrés d'oxydation + 2 et + 4.

Le **palladium** est blanc argenté. Finement divisé, il se dissout dans les acides concentrés et chauds. Au rouge, il s'oxyde à l'air avec formation de PdO qui, à haute température, se décompose. Le métal est utilisé sous forme d'alliages ayant des propriétés magnétiques particulières et dans des alliages avec l'or. En plaques et finement divisé, il adsorbe des quantités considérables d'hydrogène et on l'utilise comme catalyseur d'hydrogénation.

Le palladium forme des composés halogénés du type PdX_2 et PdX_4. Le **chlorure,** $PdCl_2$, s'obtient par chauffage direct du métal dans un courant de chlore. On peut le réduire par action de l'oxyde de carbone à l'air humide ; on obtient ainsi le métal :

$$PdCl_2 + CO \rightarrow PdCOCl_2$$
$$PdCOCl_2 + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + 2HCl.$$

Cette réaction est utilisée pour détecter des traces d'oxyde de carbone dans l'air. Avec l'eau régale en présence de chlorure de potassium, le palladium forme l'**hexachloropalladate de potassium,** K_2PdCl_6, qui, par action des bases, se transforme en **bioxyde** PdO_2, instable. Le palladium forme de nombreux complexes.

Le **platine** est un métal très ductile et malléable qui peut être travaillé par battage à chaud. On l'utilise pour faire des récipients de laboratoire, des appareils et des fours électriques, et en joaillerie. A l'état très divisé, le platine adsorbe l'oxygène et peut être utilisé comme catalyseur d'oxydation. C'est aussi le catalyseur du procédé de *reforming* qui permet d'améliorer l'indice d'octane des essences. Lorsqu'on réduit les solutions de ses sels, on obtient le *noir de platine* (finement divisé), par contre, le chauffage du chloroplatinate d'ammonium, $(NH_4)_2\,[PtCl_6]$, fournit la *mousse de platine* utilisée en catalyse.

Les électrodes en platine recouvert de noir de platine sont utilisées comme électrodes standards en électrochimie.

Stable à l'air et résistant aux acides, le platine est attaqué à haute température par les hydroxydes et nitrates alcalins, cyanures, hyposulfites, soufre, sulfures, chlore, plomb, arsenic, antimoine et par le carbone finement divisé. Ses oxydes et ses hydroxydes ne peuvent être obtenus que par voie indirecte. Ainsi, PtO et PtO_2 sont peu stables et perdent facilement de l'oxygène. On connaît les halogénures platineux et platiniques (PtX_2 et PtX_4), mais le composé halogéné le plus important est l'**acide chloroplatinique,** H_2PtCl_6, que l'on obtient en dissolvant du platine dans l'eau régale et en évaporant la solution. Parmi les chloroplatinates, il faut citer les chloroplatinates d'ammonium et de potassium, jaunes et peu solubles. L'acide chloroplatinique réagit avec la soude caustique en formant l'**hydroxyde amphotère,** $Pt(OH)_4$:

$$H_2PtCl_6 + 6NaOH \rightarrow Pt(OH)_4 + 6NaCl + 2H_2O.$$

On connaît aussi l'**acide cyanoplatinique,** $H_2Pt\,(CN)_6$, et les **cyanoplatinates** ainsi que de nombreux complexes du platine.

▶ *Tableau des éléments du groupe O.*

Eléments du groupe 0 (gaz rares)						
Propriétés	**Hélium**	**Néon**	**Argon**	**Krypton**	**Xénon**	**Radon**
Numéro atomique	2	10	18	36	54	86
Masse atomique	4,003	20,183	39,944	83,8	131,3	222
Rayon atomique (en Å)	–	1,60	1,91	2,00	2,2	–
Configuration électronique	$1s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Densité (gaz)	0,178	0,900	1,78	3,74	5,89	9,96
Densité (liquide)	0,126	1,204	1,65	2,6	3,06	4,4
Point de fusion (en °K)	1	24,43	83,7	116,5	161,6	202
Point d'ébullition (en °K)	4,216	27,2	87,2	120,2	166	208
Chaleur de fusion (en kcal/mole)	0,0033	0,078	0,265	0,36	0,49	0,8
Chaleur d'évaporation (en kcal/mole)	0,022	0,441	1,500	2,310	3,27	4,3
Potentiel de 1re ionisation (en eV)	24,58	21,47	15,68	13,99	12,1	10,7
Solubilité de l'eau à 26 atm (en ml/l à 20 °C)	8,8	10,4	33,6	60	125	224
Température critique (en °K)	5,19	44,4	153,1	210,6	289,6	377,5
Pression critique (en atm)	2,26	26,86	47,966	54,8	58,2	62,4

Groupe O

Le groupe O de la classification périodique est constitué par les gaz inertes ou gaz rares : hélium (He), néon (Ne), argon (A), krypton (Kr), xénon (Xe) et radon (Rn), qui furent identifiés assez tardivement en raison de leur rareté et de leur inertie chimique. Ces éléments sont tous des gaz monoatomiques qui se trouvent dans l'air en petites quantités. Le plus abondant est l'argon. L'hélium, comme son nom l'indique, est un des constituants principaux du Soleil (41 %) mais ne constitue que $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ du pourcentage en volume de l'air.

L'hélium n'a que 2 électrons ; tous les autres gaz rares sont caractérisés par une couche externe de 8 électrons qui correspond à une stabilité élevée. Ils sont tous d'une inertie chimique notable. Leur couche électronique externe étant saturée, ils ne peuvent pas donner d'ions négatifs. Par ailleurs, le potentiel d'ionisation très élevé s'oppose à la formation d'ions positifs stables. Cependant, on a préparé au cours des dernières années des fluorures, fluorures complexes et oxyfluorures de certains gaz rares comme le krypton, le xénon et le radon.

Hélium

L'hélium est extrait des gaz naturels par liquéfaction et distillation fractionnée ; il est aussi produit par désintégration radio-active de l'uranium. Il s'en forme continuellement dans l'écorce terrestre, qui s'échappe ensuite dans l'atmosphère où sa faible densité fait qu'il ne s'accumule pas au-delà d'une teneur de 0,000 5 % en volume. Il est assez difficile à liquéfier (4,216 °K) et se solidifie à 1 °K ; à cette température, il présente le phénomène curieux d'une conductibilité thermique très élevée, une superfluidité et une viscosité extrêmement faible. Parmi les principaux usages de l'hélium, il faut citer le remplacement de l'hydrogène pour le gonflement des ballons météorologiques et l'utilisation comme substitut à l'azote de l'air dans les gaz de plongée sous-marine (sa solubilité dans le sang étant beaucoup plus faible que celle de l'azote). On utilise aussi l'hélium pour la soudure à l'arc, mais l'argon tend à le remplacer dans cet emploi.

Néon

Le néon ne se trouve que dans l'air d'où on l'obtient par liquéfaction et distillation fractionnée. Il est utilisé dans les tubes au néon pour l'éclairage et dans les dispositifs cryogéniques. Le néon peut être aisément séparé de mélanges avec d'autres gaz rares, car il s'adsorbe facilement sur le charbon actif, en particulier à basse température.

Argon

L'argon est relativement abondant dans l'air et se prépare par liquéfaction de l'air et distillation. On peut le purifier des traces d'oxygène et d'azote qu'il renferme par passage sur du carbure de calcium à 800 °C. Il est assez soluble dans l'eau. On l'utilise comme atmosphère inerte bon marché, dans les tubes à gaz et dans la soudure de l'acier inoxydable.

Krypton et xénon

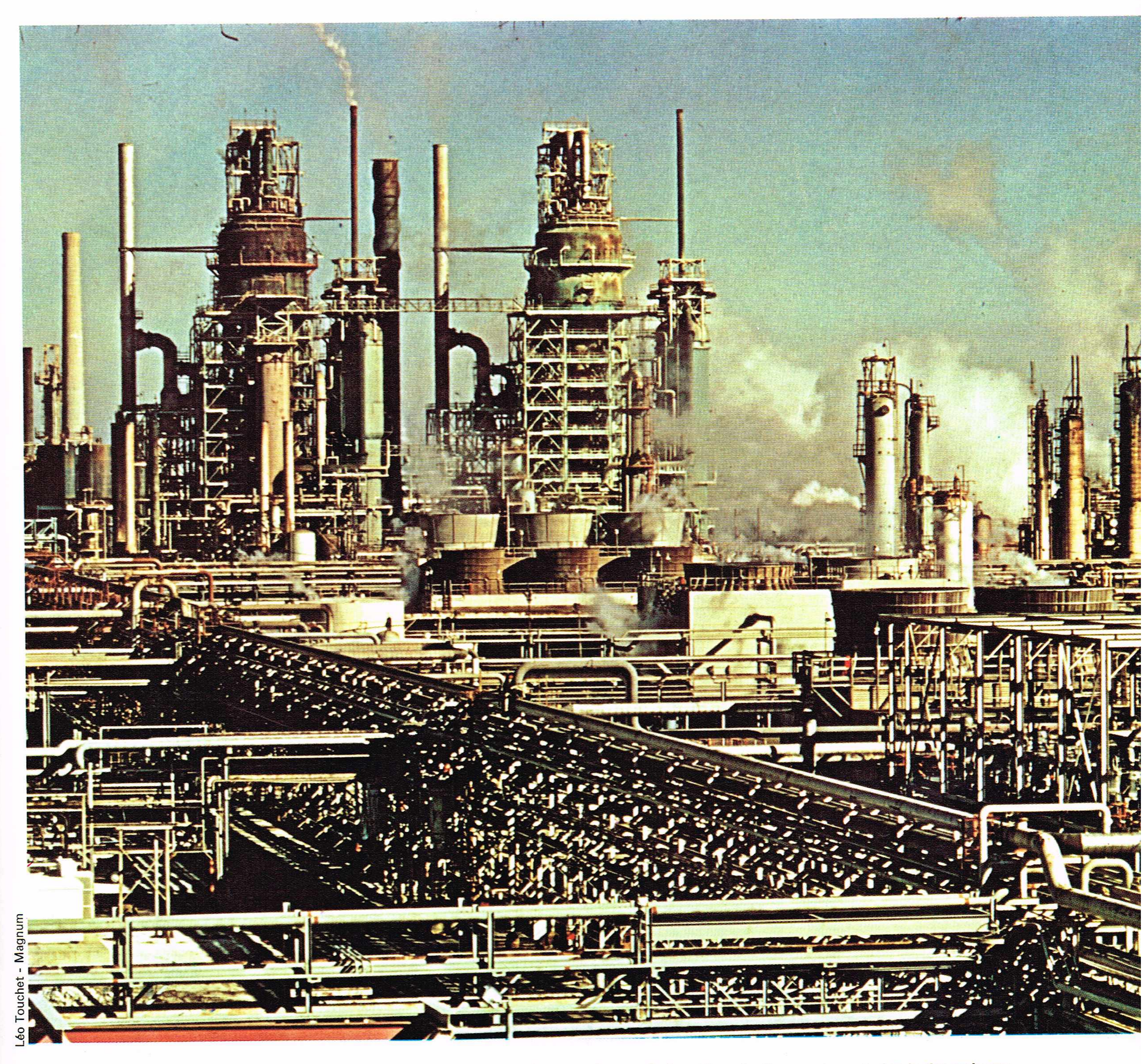
Le krypton et le xénon sont extraits de résidus de distillation de grandes quantités d'air liquide. On peut les séparer par distillation fractionnée. Le xénon, soluble dans les graisses plus que dans l'eau, a été employé comme anesthésique général. Le krypton est utilisé dans certaines lampes électriques et dans les détecteurs de radiations.

Radon

Le radon a de nombreux isotopes dont trois naturels qui se forment par désintégration du radium. Il est utilisé en radiographie et en radiothérapie.

BIBLIOGRAPHIE

COTTON F.A. WILKINSONG, *Advanced Inorganic Chemistry,* Interscience, New York, 1966. - MICHEL A. et BENARD J., *Chimie minérale,* Masson, Paris, 1964. - PASCAL P., *Chimie générale,* 3 vol., Masson, Paris, 1949-51. - SAMUEL D.M., *Industrial Chemistry,* Inorganic Royal Institute of Chemistry, Londres, 1970.


Léo Touchet - Magnum

▲ ***Les hydrocarbures sont les composés les plus simples de la chimie organique, puisqu'ils ne sont composés que de carbone et d'hydrogène. Ici, des installations industrielles pour le raffinage du pétrole aux États-Unis.***

LA CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique concerne les substances chimiques dans lesquelles il entre toujours du carbone lié à de l'hydrogène et à certains autres éléments comme l'oxygène, l'azote, le soufre, le chlore, le phosphore, etc. La chimie organique peut être définie comme étant la chimie du carbone, mais pourquoi n'existe-t-il pas une chimie du soufre, de l'oxygène ou du fer ? Cela est dû au fait que la plupart des composés chimiques qui constituent la matière vivante sont des composés du carbone et que ce dernier a, par ailleurs, la propriété de se lier à lui-même en fournissant une variété extraordinairement riche de produits.

Initialement, on réservait aux substances produites par des organismes vivants, animaux ou végétaux, le nom de *composés organiques*. Cette dénomination reste valable puisque les dérivés du carbone sont plus abondants et plus importants dans les phénomènes de la vie que ceux de n'importe quel autre élément. Cependant, bon nombre de composés organiques actuellement produits par synthèse ne sont pas présents dans les organismes vivants. Lorsque l'on désire préciser que la chimie se rapporte directement aux êtres vivants, on parle plutôt de *chimie biologique*.

Les composés organiques sont connus de l'homme depuis la préhistoire. Le sucre, le vin, le vinaigre sont constitués par des composés organiques, et la fermentation alcoolique est pratiquée par l'homme depuis la plus haute antiquité.

Au XVII[e] siècle, on savait que la distillation sèche du bois fournit un liquide (jus pyroligneux) qui renferme de l'acide acétique, de l'alcool méthylique et de l'acétone.

► *Nombre de composés organiques, à structure très complexe, n'existent pas à l'état naturel : c'est le cas des* matières plastiques *notamment.*



Martin Fraudreau - TOP

► *Parmi les industries fondées sur la chimie organique, la* pétrochimie, *à partir des hydrocarbures du pétrole brut, fournit des fibres synthétiques, des pesticides, des détergents, etc., dont l'importance ne cesse de croître dans le monde. Ici, les installations industrielles de* Purfina.



Y. Machatschek - TOP

► *Page ci-contre, tableau des* principaux radicaux organiques.

Puis, à la fin du XVIIIe siècle, des techniques moins brutales que la distillation permirent d'isoler sans les décomposer certains constituants de la matière vivante : acide tartrique extrait du raisin, acide citrique du citron, acide lactique du lait, etc. ; l'urée fut isolée de l'urine par H.-M. Rouelle en 1773. A cette époque, on admettait que les composés organiques ne pouvaient être formés que grâce à l'intervention d'une force vitale et qu'il n'était pas possible d'envisager leur synthèse à partir de composés minéraux. Cette théorie fut battue en brèche par F. Wöhler en 1828, lorsqu'il annonça sa découverte de la synthèse de l'urée à partir d'un sel minéral, le cyanate d'ammonium. Depuis, bien d'autres composés organiques ont été synthétisés à partir de composés minéraux, et même à partir des éléments eux-mêmes. Ainsi, la synthèse industrielle actuelle de l'urée utilise le gaz carbonique et l'ammoniac qui peuvent eux-mêmes résulter respectivement de l'action du carbone sur l'oxygène et de l'azote sur l'hydrogène. Il s'agit d'une synthèse totale.

On connaît actuellement plusieurs centaines de milliers de composés organiques, dont certains ont une grande complexité de structure. Nombre d'entre eux n'existent pas à l'état naturel dans les êtres vivants : c'est le cas des matières plastiques, des fibres synthétiques, de la plupart des caoutchoucs synthétiques, etc.

La distinction entre chimie minérale et organique n'étant plus liée à l'origine des composés, c'est dans certaines particularités du carbone qu'il faut rechercher la justification de la chimie organique.

La principale caractéristique du carbone d'où résulte la grande diversité des composés organiques est l'aptitude de cet élément à former des chaînes ouvertes linéaires ou ramifiées et des cycles ; en outre, le carbone peut contracter avec lui-même ou avec d'autres éléments des liaisons multiples (doubles ou triples) ; enfin, sa structure tétraédrique lui permet de fournir des composés doués d'activité optique.

La propriété de former des chaînes n'est pas spécifique du carbone. Le silicium peut aussi se lier à lui-même pour former des chaînes dont les masses moléculaires sont parfois très élevées et qui ont trouvé des applications, dans les silicones, par exemple. Le soufre, à un degré beaucoup plus faible, peut donner des chaînes. De même, l'aptitude à l'activité optique, liée à une dissymétrie dans la molécule, n'est pas limitée au carbone.

Ainsi, plus on progresse dans la connaissance de la chimie organique, plus on s'aperçoit que sa distinction d'avec la chimie minérale a un caractère quelque peu artificiel. On conserve cependant la distinction entre ces deux grands chapitres de la chimie, la chimie organique étant essentiellement la chimie des dérivés du carbone dont certains peuvent être extraits des êtres vivants.

Situation actuelle de la chimie organique

Les industries fondées sur la chimie organique ont actuellement une importance très grande dans l'économie moderne. Il suffit de citer la pétrochimie qui, à partir des hydrocarbures du pétrole brut, synthétise les matières plastiques, les fibres synthétiques, les caoutchoucs synthétiques, les pesticides, les détergents dont l'importance croît annuellement dans le monde. Cette chimie est en perpétuel progrès. Les produits sont remplacés par d'autres, plus actifs, moins polluants, meilleur marché; les techniques évoluent vers une automatisation plus grande, vers une diminution du nombre des étapes, une amélioration de la sélectivité, etc. Des recherches se poursuivent sans cesse pour trouver de nouveaux médicaments, pour améliorer les prothèses, etc. Le chimiste a encore beaucoup à faire pour réaliser des synthèses dans des conditions de sélectivité aussi grandes que celles des synthèses naturelles. C'est la recherche des catalyseurs qui permettra d'améliorer la sélectivité des synthèses. On connaît déjà le succès de la catalyse stéréospécifique par les complexes de métaux de transition, mise au point par K. Ziegler et G. Natta. L'étude des enzymes devrait permettre dans l'avenir de nouveaux progrès.

Outre les progrès que les chimistes cherchent à réaliser dans la vitesse et dans la sélectivité des transformations de la matière, il existe une autre voie de recherche qui est celle de nouvelles sources de carbone pour réaliser les synthèses actuelles. Ainsi, en période de pénurie de pétrole brut, les chimistes organiciens doivent envisager la possibilité d'utiliser d'autres sources de carbone fossile comme le charbon ou les schistes et sables bitumineux, ou des sources de carbone non fossile et donc régénérable, comme les déchets de certains végétaux cultivés en grandes quantités.

Les économies d'énergie, la lutte contre la pollution sont d'autres raisons d'effectuer des recherches en chimie organique, recherches qui, par ailleurs, sont liées aux progrès d'autres techniques utilisatrices de composés organiques (automobile, électronique, nucléaire, etc.).

Les composés organiques sont formés de carbone et d'hydrogène, et d'autres éléments comme l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, etc. On peut considérer que les composés organiques sont formés d'une structure de base hydrocarbonée sur laquelle se greffent des atomes ou groupes d'atomes autres que le carbone et l'hydrogène. On dit que sur le « *squelette hydrocarboné* » sont fixées des « *fonctions* », lesquelles sont des groupements d'atomes qui apportent au squelette des propriétés particulières.

Une étude de la chimie organique doit donc commencer par les composés les plus simples, ceux qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et que l'on appelle les **hydrocarbures**, pour se poursuivre par les **composés à « hétéroatomes »**, porteurs de fonctions.

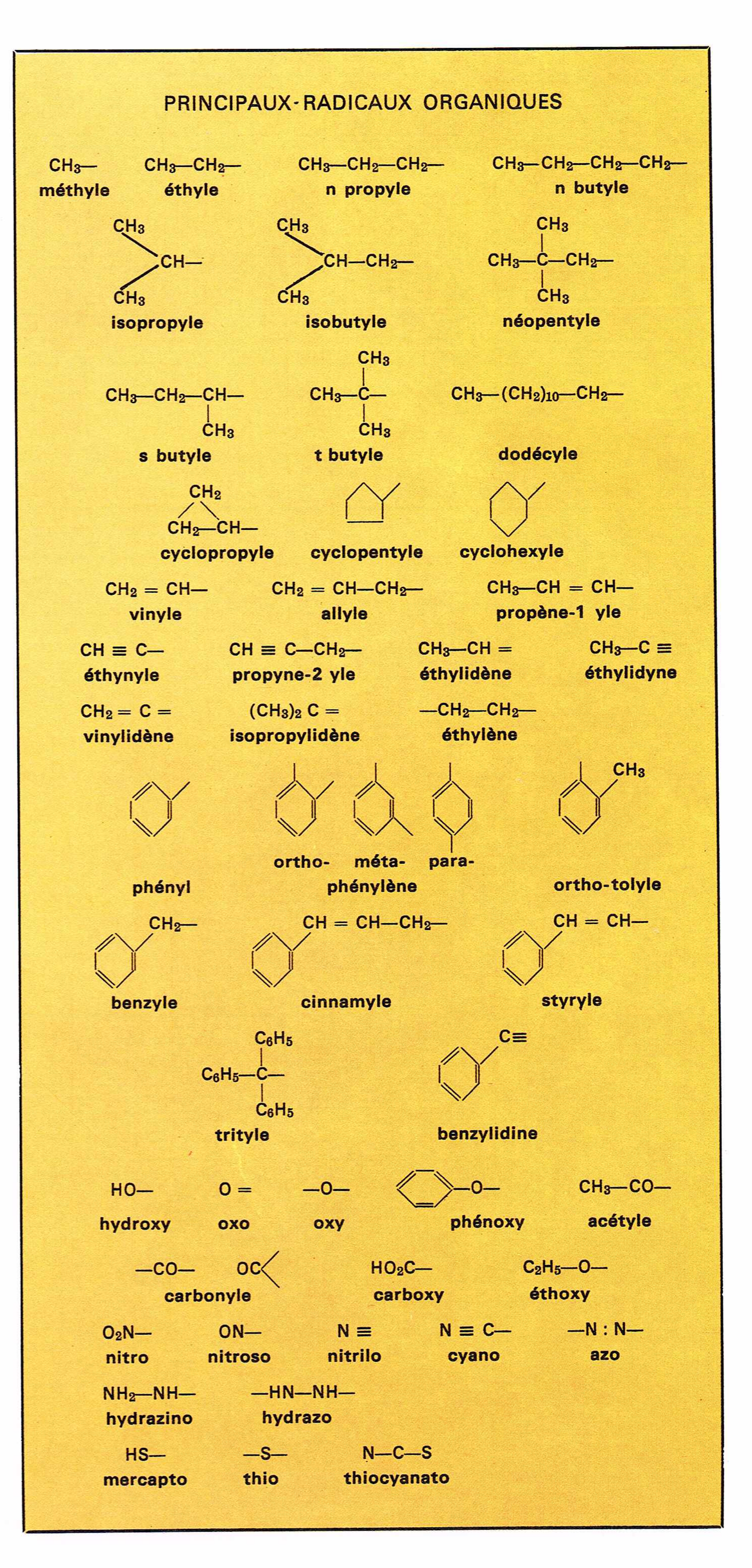
Les hydrocarbures

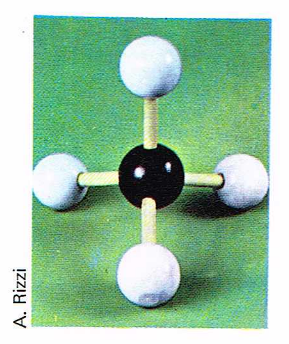
Ce sont les composés les plus simples de la chimie organique, si l'on ne considère que leur composition, puisqu'ils ne sont formés que de carbone et d'hydrogène. En fait, en raison de l'aptitude du carbone à former des chaînes linéaires, ramifiées ou cycliques et à contracter avec d'autres atomes de carbone des liaisons multiples, la variété des hydrocarbures est extrêmement grande.

On classe les hydrocarbures de la façon suivante :

— les **hydrocarbures saturés,** c'est-à-dire des composés hydrocarbonés dans lesquels toutes les valences du carbone sont satisfaites par la liaison avec des atomes d'hydrogène ou avec d'autres atomes de carbone; ils ne présentent que des liaisons simples entre carbones. On distingue parmi ceux-ci les *composés à chaîne ouverte* ou *alcanes* et les *composés cycliques* ou *cyclanes;*

— les **hydrocarbures insaturés,** c'est-à-dire composés hydrocarbonés dans lesquels le nombre des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone est inférieur à ce qu'il est dans les hydrocarbures saturés et où apparaissent des doubles ou des triples liaisons. Parmi ceux-ci, on distingue les *oléfines, di-oléfines* et *cyclo-oléfines* porteuses de doubles liaisons, et les *acétyléniques,* à triples liaisons;





A. Rizzi

A. Rizzi

▲ *En haut, modèle de la molécule du méthane, CH_4; en bas, modèle de la molécule de l'éthane, C_2H_6 (en noir, les atomes de carbone; en blanc, les atomes d'hydrogène).*

— les **hydrocarbures aromatiques** ou **benzéniques** (du nom du premier d'entre eux, le benzène) caractérisés par la présence de cycles à six atomes de carbone dans lesquels on trouve l'équivalent de trois doubles liaisons.

Les hydrocarbures saturés

Les alcanes

Ce sont des hydrocarbures saturés appelés encore *paraffines* ou *hydrocarbures paraffiniques*.

Le plus simple d'entre eux est le **méthane,** CH_4. C'est un gaz qui bout à — 161 °C ; c'est le principal constituant du gaz naturel. Le second, formé par la liaison de deux atomes de carbone et la saturation par de l'hydrogène des valences restantes, est l'**éthane,** $CH_3—CH_3$ ou C_2H_6 ; c'est aussi un gaz, présent en faibles quantités dans les gaz naturels et qui bout à — 89 °C. Le troisième hydrocarbure est le **propane** $CH_3—CH_2—CH_3$ (ou C_3H_8) qui bout à — 42 °C. Et ainsi de suite... Il existe une série homologue d'hydrocarbures saturés qui se déduisent les uns des autres par addition à l'extrémité de la chaîne d'un nouvel atome de carbone. On aura successivement :

		Point d'ébullition
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	**butane**	— 0,5 °C
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	**pentane**	+ 36 °C
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	**hexane**	+ 69 °C
$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	**heptane**	+ 98 °C
$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	**octane**	+ 126 °C

Il n'y a pas de limite théorique à l'accroissement de la chaîne hydrocarbonée. La **paraffine,** utilisée pour le paraffinage du papier et des cartons, pour la préparation des cirages, des bougies, etc., est un alcane ayant de 20 à 40 atomes de carbone. Le **polyéthylène** peut être considéré comme une paraffine ayant plusieurs dizaines de milliers d'atomes de carbone.

En plus de cette série homologue d'hydrocarbures, il existe des hydrocarbures dans lesquels les atomes de carbone apparaissent dans des chaînes latérales. Ainsi, avec quatre atomes de carbone, on peut former deux hydrocarbures, le *butane normal* ou *n-butane* que nous venons de citer et l'*isobutane :*

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ et $CH_3—CH(CH_3)—CH_3$

Le premier bout à — 0,5 °C, le second à — 12 °C; cependant, leur formule brute C_4H_{10} est la même, et ils ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace, ce qui se traduit par des différences de propriétés physiques. Ces composés sont appelés des *isomères.* On dit que le butane, de formule brute C_4H_{10}, a deux isomères : l'isomère à chaîne droite ou butane normal et l'isomère à chaîne ramifiée ou isobutane.

Avec cinq atomes de carbone, on dénombre trois isomères :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, *pentane normal*

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$, *isopentane*

$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$ *néopentane*

Mais, au fur et à mesure que la chaîne hydrocarbonée augmente, le nombre des isomères augmente considé-

▶ *Les alcanes sont des hydrocarbures saturés ; il existe une série homologue de ces hydrocarbures (butane, pentane, hexane, etc.) qui se déduisent les uns des autres par addition à l'extrémité de la chaîne d'un nouvel atome de carbone. Ici, site de stockage industriel.*

Lawson - Rapho

rablement. Ainsi, on dénombre cinq isomères de l'hexane qui sont les suivants :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$
hexane normal

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_3$
méthyl-2 *pentane*

$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$
méthyl-3 *pentane*

$CH_3—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_3$
diméthyl-2,3 *butane*

et $CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—CH_3$
diméthyl-2,2 *butane*

Ensuite, le nombre des isomères devient très rapidement si grand qu'il est hors de propos de les écrire tous, comme l'atteste le tableau suivant :

Nombre de C	*Nombre d'isomères*	*Nombre de C*	*Nombre d'isomères*
7	9	15	4 347
8	18	20	366 319
9	35	30	4 111 846 763
10	75	40	$6{,}25 \cdot 10^{13}$

La grande variété des isomères pour des composés aussi simples que les hydrocarbures oblige à l'emploi d'une nomenclature systématique. Ainsi, les alcanes sont désignés par un nom dont le préfixe indique le nombre d'atomes de carbone (mis à part les tout premiers termes) suivi de la désinence *ane*.

Lorsqu'il existe une ramification sur la chaîne principale, on la situe sur celle-ci en faisant suivre son nom du *chiffre* correspondant à la numérotation de l'atome de carbone dans la chaîne. Exemple :

1 2 3 4 5
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_3$
méthyl-2 *pentane*

La numérotation des atomes de carbone de la chaîne principale (la plus longue) doit être faite de façon à affecter la ramification du chiffre le plus faible (il s'agit du méthyl-2 pentane et non du méthyl-4 pentane).

Lorsque la chaîne principale comporte plusieurs groupements latéraux, on les cite dans l'ordre croissant de leur nombre d'atomes de carbone. Lorsque deux substituants sont fixés à un même atome de carbone, on leur affecte évidemment le même chiffre. Par ailleurs, l'hydrocarbure suivant :

1 2 3 4
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_2{}^{5}—CH_3{}^{6})—CH_3$

est le diméthyl-2,4 hexane (et non le méthyl-2 éthyl-4 pentane). Les substituants aux chaînes principales portent le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi de la désinence *yle*. Par exemple :

$—CH_3$ = *méthyle*
$—CH_2—CH_3$ = *éthyle*
$—CH_2—CH_2—CH_3$ = *propyle*
$CH_3—CH(—)—CH_3$ = *isopropyle*, etc.

Ainsi, les alcanes ou paraffines peuvent être *linéaires* (ou *normaux*) ou *ramifiés* (ou *branchés*). Toutes les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons de carbones hybridés sp^3; il en résulte une structure tétraédrique des atomes de carbone d'où découlent des angles de valence de 109° 28′. Les chaînes hydrocarbonées sont donc en fait en zigzag. Par ailleurs, la liaison σ entre les atomes de carbone autorise une libre rotation autour de celle-ci, de sorte que les molécules d'hydrocarbures peuvent prendre un grand nombre de conformations possibles sans qu'aucune isomérie due à la conformation de la molécule puisse être mise en évidence. On peut dire que, grâce à la libre rotation, les molécules d'hydrocarbure à l'état liquide et gazeux changent sans cesse de forme.

La distance C—C dans un alcane est de 1,54 Å :

CH_2 109° 28′ CH_2 ←2,54 Å→ CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 1,54 Å CH_2

Propriétés physiques. Les propriétés physiques des alcanes dépendent de leur masse moléculaire et de la façon dont les atomes sont disposés dans la molécule. Les hydrocarbures normaux sont gazeux à la température ordinaire et sous 760 mm de mercure de C_1 à C_4, puis liquides de C_5 à C_{17}, enfin solides à partir de C_{18}. Les températures d'ébullition des hydrocarbures normaux croissent régulièrement avec l'augmentation de leur masse moléculaire en raison de l'augmentation des forces d'attraction intermoléculaires. Les ramifications latérales ayant pour effet de limiter ces forces d'attraction, les hydrocarbures ramifiés ont des températures d'ébullition inférieures à celles des hydrocarbures normaux de même masse moléculaire. Ainsi, le pentane bout à 36 °C, l'isopentane à 28 °C, le néopentane à 9,5 °C.

Les températures de fusion des paraffines normales augmentent en fonction de la masse moléculaire, mais de façon non régulière. Les températures de fusion des hydrocarbures à nombre pair d'atomes de carbone se placent sur une courbe supérieure à celle des hydrocarbures à nombre impair de carbones, en fonction du nombre des atomes de carbone. Les points de fusion tendent asymptotiquement vers une température limite de 135 °C environ. Comme pour la température d'ébullition, les branchements de la chaîne ont une influence. Ce qui importe dans le cas de la fusion, c'est la possibilité d'un agencement régulier des molécules dans le cristal. D'une façon générale, plus la molécule est symétrique et compacte, et plus sa température de fusion est élevée. Ainsi, le pentane normal fond à — 130 °C, le néopentane à — 21 °C, l'octane normal à — 56,8 °C et l'hexaméthyléthane, très compact, à + 101 °C.

La densité des alcanes normaux varie de 0,626 (à 20 °C) pour le pentane à 0,769 pour le pentadécane. Tous les hydrocarbures sont plus légers que l'eau et se rassemblent à sa surface, car ils sont insolubles dans l'eau. Ils sont par contre solubles dans de nombreux composés organiques.

D'autres propriétés des alcanes ont une grande importance pratique; il s'agit en particulier de leur viscosité qui augmente avec la longueur de leur chaîne, et de leur indice d'octane qui augmente avec les ramifications.

Sources d'hydrocarbures. Les sources d'hydrocarbures saturés sont les gaz naturels et les produits de distillation du pétrole brut. Le méthane se trouve dans le gaz de marais qui résulte de la fermentation anaérobie de la cellulose. On peut enfin extraire des constituants cireux de certaines plantes des hydrocarbures, comme le *n-heptane* que l'on isole de certains pins. Toutes les cires paraffiniques naturelles renferment des paraffines à nombre impair d'atomes de carbone qui proviennent probablement de la décarboxylation des acides gras naturels. On peut synthétiser de différentes façons les alcanes (à partir des alcools, à partir des dérivés halogénés par la réaction de Wurtz, et à partir des organomagnésiens), mais ces modes de préparation ne sont utilisés que pour des buts analytiques ou pour de rares applications.

En fait, les deux principales sources d'hydrocarbures paraffiniques sont les gaz naturels et le pétrole brut. Les gaz naturels renferment essentiellement du méthane avec de petites quantités d'éthane, de propane et de butane; leur composition varie énormément avec leur origine. La quasi-totalité des gaz naturels est utilisée comme combustible; une petite partie sert de point de départ à différentes synthèses organiques.

Le pétrole brut, mis à part les premiers termes (propane, butane), ne fournit que des mélanges d'hydrocarbures dans lesquels on trouve des alcanes avec d'autres types d'hydrocarbures. Le propane et le butane sont commercialisés comme combustibles sous le nom de *gaz de pétrole liquéfiés* (G.P.L.). On peut extraire de fractions

PRINCIPALES RÉACTIONS DES PARAFFINES

1° Cracking (exemple : cracking de l'octane) :

C_8H_{18} →
- $C_4H_{10} + C_4H_8$ (*butane*, *butène*)
- $C_6H_{14} + C_2H_4$ (*hexane*, *éthylène*)
- $C_4H_{10} + CH_4 + C_2H_4 + C$ (*butane*, *méthane*, *éthylène*)
- $C_8H_{16} + H_2$ (*octène*)

2° Oxydation complète ou combustion (exemple : l'octane) :

$$2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 \rightarrow 16\,CO_2 + 18\,H_2O$$

3° Oxydation incomplète avec HNO_3 concentré :

$$CH_3\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH_3 \xrightarrow{HNO_3} CH_3COOH + 2\,CO_2$$

acide acétique

4° Chloration :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

chlorure de méthyle

5° Sulfochloration :

$$R\text{—}H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$$

6° Nitration :

$$R\text{—}H + HO\text{—}NO_2 \rightarrow RNO_2 + H_2O$$

▲ ***Tableau des* principales réactions des paraffines.**

lourdes de la distillation du pétrole (kérosène, gas-oil) des paraffines normales à longue chaîne (C_{12}-C_{18}), utilisées pour la synthèse de détergents biodégradables. Cette extraction est effectuée grâce aux tamis moléculaires ou à l'urée.

Propriétés chimiques. Les propriétés chimiques des alcanes sont peu nombreuses. Le nom de paraffines qui leur a été donné (du latin *parum :* peu, et *affinis :* voisin, allié) exprime leur manque de réactivité.

Leur réaction la plus importante dans la pratique est leur oxydation totale en présence d'air, ou combustion. C'est la base de leur emploi dans les moteurs à combustion interne (essence), dans les chaudières domestiques et industrielles (fuel) et dans toute application génératrice de chaleur ou d'énergie. La chaleur produite lors de la combustion varie avec la masse moléculaire et la structure de l'hydrocarbure. Elle est en moyenne de 11,5 kcal par gramme.

Dans le cas du méthane, la réaction est la suivante :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

et dans le cas général :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\,O_2 \rightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O.$$

Si la combustion se fait en présence d'un défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie, il se forme de l'oxyde de carbone et même du carbone.

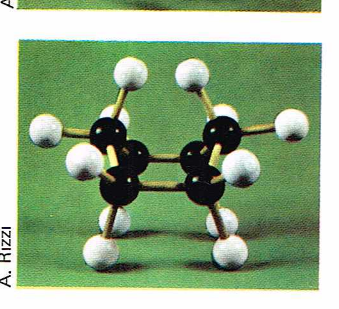
On peut réaliser une oxydation partielle des paraffines qui conduit à des acides, des alcools et autres composés oxygénés de masse moléculaire inférieure à la paraffine de départ.

A des températures suffisamment élevées et en l'absence d'oxygène, les hydrocarbures se décomposent en produisant des hydrocarbures de plus faible masse moléculaire. Cette pyrolyse particulière qui fournit un mélange de paraffines et d'oléfines est le cracking.

Les alcanes réagissent avec les halogènes et plus particulièrement avec le chlore pour donner, à la lumière, des composés chlorés utilisés comme solvants et dans les synthèses organiques. Ainsi, le méthane, par chloration photochimique, donne le **chlorure de méthyle,** CH_3Cl, le **chlorure de méthylène,** CH_2Cl_2, le **chloroforme,** $CHCl_3$, et le **tétrachlorure de carbone,** CCl_4.

▼ *Ci-dessous,* ***modèle de la molécule*** **de cyclohexane** ***sous la forme*** **« chaise »,** ***en haut, et sous la forme*** **« bateau »,** ***en bas (en noir, les atomes de carbone; en blanc, les atomes d'hydrogène).***

A. Rizzi



A. Rizzi

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl.$$

En présence de lumière et d'un mélange de SO_2 et de chlore, les alcanes peuvent donner des **dérivés sulfochlorés** utilisés comme bases pour la synthèse des détergents :

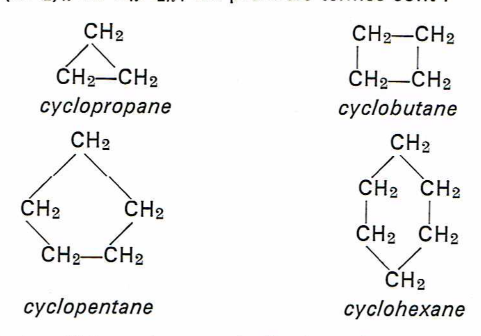
$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl.$$

L'acide nitrique réagit avec les alcanes et fournit des **dérivés nitrés :**

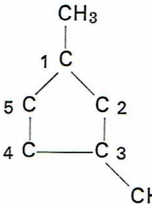
$$RH + HNO_3 \rightarrow RNO_2 + H_2O.$$

Les cyclanes

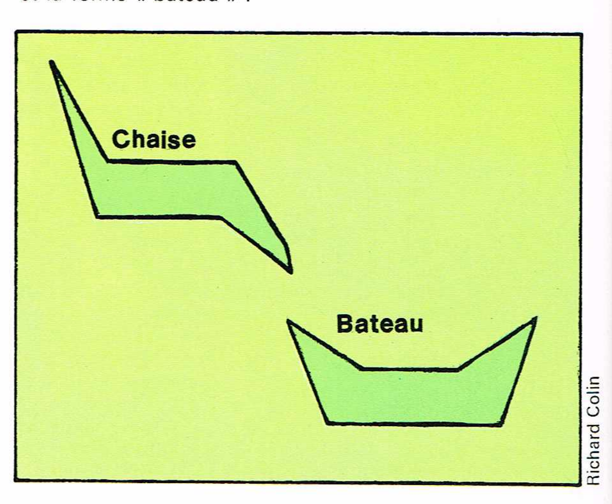
Les *cyclanes* ou *cycloalcanes,* ou encore *hydrocarbures naphténiques,* ou plus simplement *naphtènes,* sont des hydrocarbures saturés cycliques. Ils sont formés par des cycles dont les maillons (CH_2) sont liés par des liaisons σ comme les alcanes. Leur formule générale est $(CH_2)_n$ ou C_nH_{2n}; les premiers termes sont :



On les désigne du nom de l'hydrocarbure paraffinique acyclique ayant le même nombre d'atomes de carbone, précédé du préfixe *cyclo.* Il peut exister des substituants sur les cycles; on a par exemple le *diméthyl*-1,3 *cyclopentane :*



Les plus importants parmi ces hydrocarbures sont le **cyclopentane** et le **cyclohexane.** Les cycles à 3 et 4 atomes de carbone dont les angles internes sont respectivement de 60° et 90° présentent des tensions moléculaires en raison de l'écart avec l'angle normal de valence de 109° 28′. Ces cycles s'ouvrent facilement et se comportent comme les oléfines correspondantes. Le cyclopentane, avec des angles internes de 108°, est stable; quant au cyclohexane, il doit sa stabilité au fait qu'il n'est pas plan et peut exister sous la forme « chaise » et la forme « bateau » :



Richard Colin

Les cyclanes bouillent 10 à 20 °C plus haut que les alcanes normaux de même nombre d'atomes de carbone; leur densité est supérieure à celle des alcanes. Leur chaleur de combustion rapportée à la masse est plus faible que celle des alcanes correspondants, mais, en raison de leur densité plus élevée, leur chaleur de combustion rapportée au volume est beaucoup plus grande.

Les cyclanes ayant 5 atomes de carbone et plus se comportent chimiquement comme les alcanes. Le plus important représentant des cyclanes est le cyclohexane que l'on obtient par hydrogénation catalytique du benzène et qui est le point de départ de la synthèse des Nylons 6 et 66.

Les hydrocarbures insaturés

Les alcènes

Les *alcènes,* ou *hydrocarbures oléfiniques,* ou encore *oléfines,* sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence dans leur molécule d'une double liaison (ou de plusieurs doubles liaisons). Ils sont insaturés, puisqu'ils ne renferment pas le nombre maximal d'atomes d'hydrogène correspondant à la tétravalence du carbone. Leur formule générale est (pour les mono-oléfines) :

$$C_nH_{2n}.$$

Le premier terme est l'**éthylène,** de formule brute C_2H_4, dans laquelle deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison; la seconde oléfine est le **propène** (ou **propylène**) :

$CH_2 = CH_2$ *éthylène* $\quad$ $CH_2 = CH—CH_3$ *propène*

A partir de quatre atomes de carbone, aux isoméries de la chaîne hydrocarbonée s'ajoutent les isoméries de position de la double liaison, et c'est ainsi qu'il existe trois **butènes :**

$CH_2 = CH—CH_2—CH_3$, *butène*-1 $\quad$ $CH_3—CH = CH—CH_3$, *butène*-2

$CH_2 = C(CH_3)_2$ *isobutène*

cinq **pentènes** *(pentène*-1, *pentène*-2, *méthyl*-2 *pentène*-1, *méthyl*-2 *pentène*-2, *méthyl*-3 *pentène*-1*),* etc.

A ces isoméries de position s'ajoute l'isomérie géométrique qui résulte de la restriction à la rotation libre autour de la double liaison. Il s'agit de l'**isomérie cis-trans.** C'est ainsi qu'il existe deux butènes-2 : le *butène*-2 *cis* et le *butène*-2 *trans.*

$(CH_3)HC = CH(CH_3)$ *butène*-2 *cis* (les deux CH_3 du même côté) $\quad$ $(CH_3)HC = CH(CH_3)$ *butène*-2 *trans* (les deux CH_3 de part et d'autre)

Mis à part quelques oléfines que l'on désigne par des noms vulgaires, on nomme les oléfines du nom de l'hydrocarbure paraffinique correspondant, suivi de la désinence *ène.* La position de la double liaison, qui doit être située dans la chaîne la plus longue, est indiquée par un chiffre qui correspond à la numérotation des atomes de carbone à partir de l'extrémité la plus proche de cette double liaison; par exemple :

$—C—C(CH_3)—C—C = C$ *méthyl*-4 *pentène*-1 $\quad$ $C = C(CH_3)—C—C—C—$ *méthyl*-2 *pentène*-1

Un hydrocarbure oléfinique peut avoir plusieurs doubles liaisons. Il s'agit alors de *diènes, triènes... polyènes.* Selon les positions relatives des doubles liaisons, on distingue :

— les *hydrocarbures alléniques* ou *cumulènes,* dont les doubles liaisons sont fixées au même atome de carbone :

$CH_2 = C = CH—CH_3$ *(butadiène*-1,2 ou *méthylallène);*



Y. Machatschek - TOP

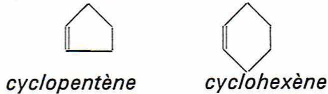
▲ *Les* **alcènes** *ou* **oléfines** *sont des hydrocarbures insaturés, caractérisés par la présence dans leur molécule d'une ou de plusieurs doubles liaisons. Leurs propriétés chimiques justifient leur position prépondérante comme intermédiaires dans les synthèses pétrochimiques (installations* **Purfina**).

— les *diènes conjugués,* dans lesquels les deux doubles liaisons sont séparées par une liaison simple :

$CH_2 = CH—CH = CH_2$ *(butadiène*-1,3*);*

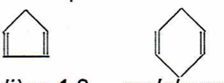
— enfin les *polyènes non conjugués,* dans lesquels les doubles liaisons ont une position quelconque dans la chaîne.

Les doubles liaisons oléfiniques peuvent encore se trouver dans des cycles. Il s'agit alors de *cyclo-oléfines* ou *cyclènes,* par exemple :



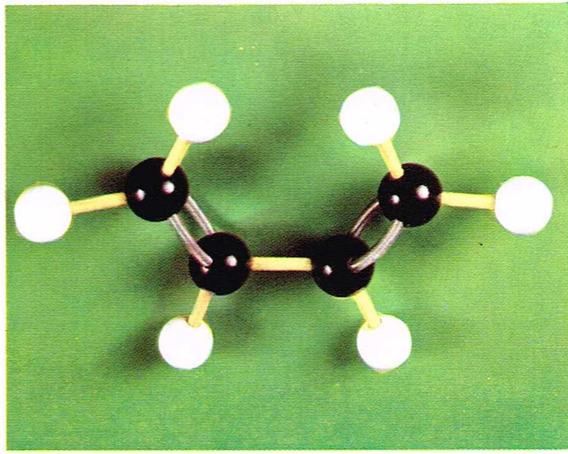
cyclopentène $\quad$ *cyclohexène*

Enfin, plusieurs doubles liaisons peuvent exister dans le même cycle; par exemple :



cyclopentadiène-1,3 $\quad$ *cyclohexadiène*-1,4

Les oléfines sont produites industriellement par cracking de coupes pétrolières (naphta par exemple), à



A. Rizzi

◄ *Modèle de la molécule de* **butadiène** *(en noir, les atomes de carbone; en blanc, les atomes d'hydrogène).*


Naphtachimie

▲ *Les oléfines sont produites industriellement par* cracking *de coupes pétrolières. Ici, détail d'une des tours de l'unité de cracking à l'usine de Lavéra* (Naphtachimie).

▼ *Schéma des différentes* préparations des oléfines.

PRÉPARATION DES OLÉFINES

1° Cracking (exemple : cracking du butane) :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow$
- $CH_3—CH_3 + CH_2 = CH_2$ (*éthane*, *éthylène*)
- $CH_3—CH = CH_2 + CH_4$ (*propylène*, *méthane*)
- $CH_2 = CH—CH_2—CH_3$, *butène-1*; $CH_3—CH = CH—CH_3$ *butène-2*

2° Déshydratation des alcools :

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

3° Déshydrohalogénation des halogénures d'alkyle :

$$R—CH_2—CH_2Br + KOH \rightarrow R—CH = CH_2 + KBr + H_2O$$

4° Déshalogénation des composés dihalogénés :

$$R—CHBr—CH_2Br + Zn \rightarrow R—CH = CH_2 + ZnBr_2$$

5° Oligomérisation de l'éthylène :

$$nCH_2 = CH_2 \xrightarrow{Al(C_2H_5)_3} CH_3—CH_2—(CH_2—CH_2)_{n-2}—CH = CH_2$$

haute température, en présence de vapeur d'eau (steam-cracking). Ce procédé produit des quantités importantes d'éthylène, de propylène, de butène et de butadiène. Les oléfines de masse moléculaire plus élevée sont présentes dans des coupes ou dans les essences de steam-cracking, d'où on ne les extrait pas. Aux États-Unis, l'éthylène est surtout fabriqué par cracking de l'éthane. On extrait de la coupe C_4 un diène important, le *butadiène,* et de la coupe C_5 l'*isoprène* (ou *méthyl*-2 *pentadiène*-1,3).

Lorsque les oléfines ne peuvent pas être obtenues dans les effluents du procédé de steam-cracking, on a recours pour leur préparation à des réactions d'élimination sur des composés saturés. Ainsi, à partir des alcools, par déshydratation, on peut préparer des oléfines, et l'éthylène, en particulier, peut être obtenu par déshydratation de l'éthanol. On peut aussi éliminer une molécule d'acide chlorhydrique d'un dérivé chloré. Les oléfines à longue chaîne peuvent être obtenues par oligomérisation d'oléfines simples comme l'éthylène. Par exemple, en présence de catalyseurs à base d'alkyl-aluminiques, on peut préparer des oléfines à double liaison terminale, linéaires et à nombre pair d'atomes de carbone. Dans le domaine des masses moléculaires C_8 à C_{18}, ces oléfines peuvent servir pour la synthèse de plastifiants et de détergents. On peut encore obtenir des oléfines en traitant par de la poudre de zinc un composé dihalogéné sur deux atomes de carbone adjacents :

$$R—CHCl—CHCl—R' \xrightarrow{Zn} R—CH = CH—R'.$$

L'hydrogénation partielle des acétyléniques fournit des oléfines :

$$R—C \equiv C—R' + H_2 \rightarrow R—CH = CH—R'.$$

Enfin, les réactifs de Grignard sont parfois utilisés pour allonger la chaîne carbonée des bromo-alcènes.

Propriétés physiques. Les propriétés physiques des alcènes diffèrent très peu de celles des alcanes de même masse moléculaire. Les températures d'ébullition sont seulement de quelques degrés inférieures à celles des alcanes alors que, pour les premiers termes, les points de fusion sont de quelques degrés supérieurs.

La polarisabilité des alcènes est supérieure à celle des alcanes. La solubilité dans l'eau des alcènes de bas poids moléculaire, bien que faible, est supérieure à celle des alcanes correspondants.

Propriétés chimiques. Les propriétés chimiques des oléfines sont très nombreuses et variées et justifient la position prépondérante de ces hydrocarbures comme intermédiaires dans les synthèses pétrochimiques. Les plus importantes de ces réactions chimiques sont des *réactions d'addition.* Parmi celles-ci, on citera :

— l'*hydrogénation :*

$$R—CH = CH—R' + H_2 \rightarrow R—CH_2—CH_2—R'$$

— les *halogénations,* et en particulier la *chloration,* qui permet d'obtenir des composés dihalogénés :

$$R—CH = CH—R' + Cl_2 \rightarrow R—CHCl—CHCl—R'$$

— l'*addition d'hydracides* comme l'acide chlorhydrique, qui conduit à un dérivé monohalogéné :

$$R—CH = CH—R' + HCl \rightarrow R—CH_2—CHCl—R'.$$

Cette addition, étant dissymétrique, se fait dans un sens déterminé, lorsque l'oléfine est asymétrique, selon la règle de Markownikoff : l'halogène se fixe sur le carbone le plus substitué. Ainsi, l'addition de HCl sur le propène fournit le chloro-2 propane :

$$CH_2 = CH—CH_3 + HCl \rightarrow CH_3—CHCl—CH_3.$$

Cette règle est en accord avec le mécanisme réactionnel qui débute par l'addition d'un proton H^+ à l'oléfine et qui forme l'ion carbonium, lequel réagit ensuite avec l'ion Cl^-. En présence de peroxydes, l'addition de l'hydracide se fait en sens inverse, comme l'a montré Kharasch. Ainsi le bromure de vinyle additionne HBr de deux façons :

$$CH_2 = CHBr + HBr \xrightarrow{\text{normal}} CH_3—CHBr_2$$

$$CH_2 = CHBr + HBr \xrightarrow{+\text{ peroxydes}} CH_2Br—CH_2Br$$

— Les oléfines peuvent aussi additionner l'*acide sulfurique* qui est sans effet sur les paraffines. Cette réaction est un moyen d'éliminer les oléfines présentes dans les paraffines. Il se forme un sulfate acide d'alkyle qui, hydrolysé, fournit un alcool en régénérant l'acide sulfurique, par exemple, dans le cas de l'éthylène :

$$CH_2 = CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3—CH_2—O—SO_3H$$

$$CH_3—CH_2—O—SO_3H + H_2O \rightarrow CH_3—CH_2OH + H_2SO_4.$$

— Les oléfines réagissent avec le *chlore en solution alcaline* et additionnent les éléments de l'acide hypochloreux pour donner des *chlorhydrines*. Dans ce cas, le chlore s'additionne à la double liaison sous forme de cation Cl^+, et le OH^- neutralise l'ion carbonium formé :

$$CH_3—CH = CH_2 + [Cl_2 + H_2O] \rightarrow CH_3—\overset{\oplus}{CH}—CH_2Cl \rightarrow CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2Cl.$$

— Les oléfines sont très sensibles à l'*oxydation*. Ainsi, la décoloration du permanganate de potassium en milieu acide, en présence d'oléfines, est un test de la présence de ces dernières. Il se forme dans ce cas un *glycol*. On peut aussi ajouter à une double liaison oléfinique deux groupes hydroxyles, en faisant réagir l'acide acétique en présence d'eau oxygénée :

$$R—CH = CH—R' + H_2O_2 \xrightarrow[100\,°C]{CH_3COOH} R—CHOH—CHOH—R'.$$

En présence d'acide perbenzoïque, on limite l'oxydation à la formation d'un époxyde qui peut ensuite être transformé en glycol :

$$R—CH = CH—R' + C_6H_5—COOOH \rightarrow \underset{H}{\overset{R}{C}} \overset{O}{\text{——}} \underset{H}{\overset{R'}{C}} \rightarrow R—CHOH—CHOH—R'.$$

L'époxydation de l'éthylène peut se faire directement par l'oxygène, en présence de catalyseurs à base d'argent. C'est la fabrication industrielle de l'oxyde d'éthylène.

L'oxydation plus poussée des oléfines conduit à leur coupure au niveau de la double liaison avec formation de deux acides dont l'identification est un moyen de déterminer la position de la double liaison :

$$R—CH = CH—R' \rightarrow R—C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} + R'—C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

mais ces oxydations sont peu sélectives, et l'on préfère utiliser l'ozone (O_3) qui forme dans un premier temps un ozonide qui est ensuite décomposé par l'eau ou par l'hydrogénation catalytique :

$$R—CH = CH—R \xrightarrow{O_3} R—CH\overset{O_3}{\text{——}}CH—R \xrightarrow[(Pt)]{H_2} 2R—C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} + H_2O.$$

C'est la *réaction d'ozonolyse*, que l'on effectue dans des appareils spécialement conçus pour cet usage, appelés ozoniseurs.

— Enfin, une réaction très importante des oléfines est la réaction de *polyaddition*, par laquelle on forme des macromolécules ayant des propriétés de matières plastiques, de fibres ou d'élastomères. La polymérisation des oléfines par polyaddition utilise des initiateurs ou des catalyseurs divers :

$$nCH_2 = CH—R \rightarrow (—CH_2—\overset{R}{\overset{|}{CH}}—)_n.$$

Parmi les oléfines à plusieurs doubles liaisons, les diènes conjugués comme le butadiène ou l'isoprène présentent un mode de réactivité particulier, c'est l'*addition en* 1,4. Ainsi, l'addition du brome au butadiène fournit deux dibromobutènes :

$$CH_2 = CH—CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2—CH = CH—CH_2Br$$

dibromo-1,4 *butène*-2

$$\text{et } BrCH_2—CHBr—CH = CH_2$$

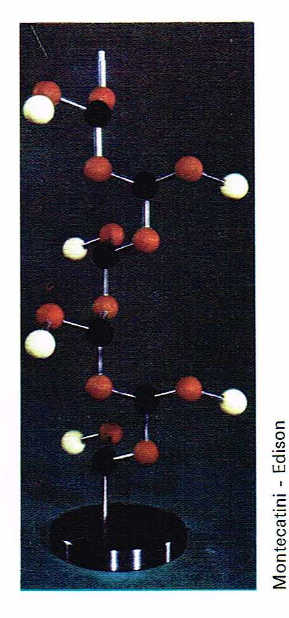
dibromo-3,4 *butène*-1.

Cette addition 1,4 s'explique par la mésomérie du cation allylique formé par addition de Br^+ à l'oléfine :

$$BrCH_2—\overset{\oplus}{CH}—CH = CH_2 \leftrightarrow BrCH_2—CH = CH—\overset{\oplus}{CH_2}$$

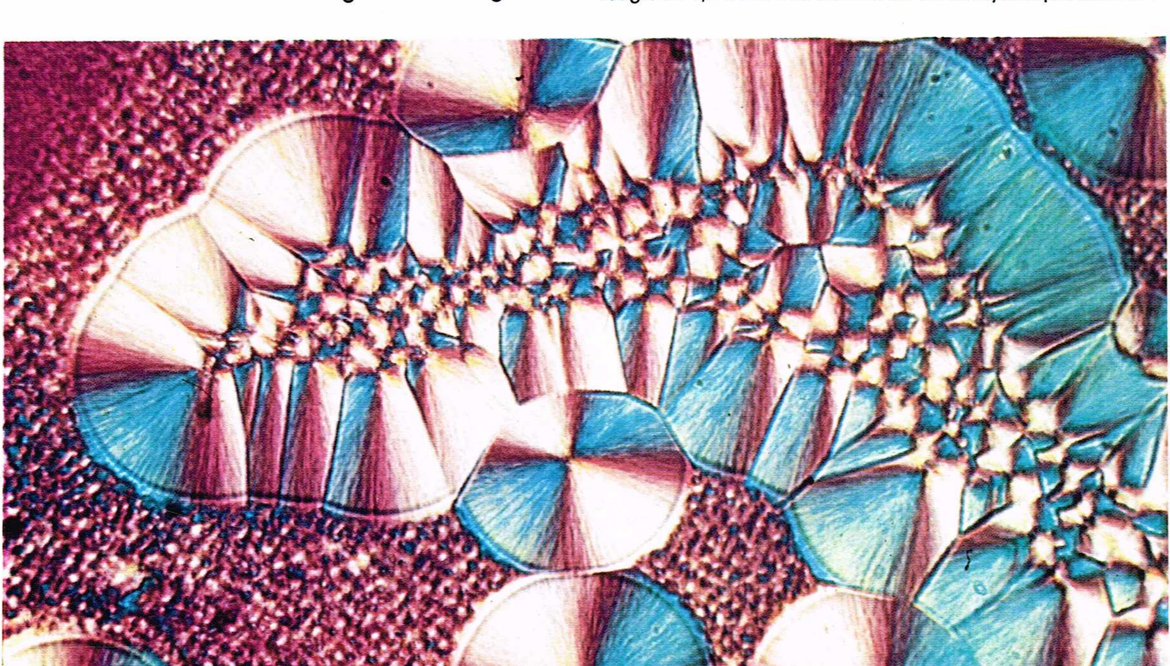
La polyaddition des diènes conjugués conduit en général à des élastomères et peut se faire en 1,4 (*polybutadiène cis* 1,4 et *polyisoprène cis* 1,4).

Enfin, une réaction particulière des diènes conjugués est la *réaction de Diels-Alder* par laquelle un diène réagit en 1,4 avec une oléfine ou un acétylénique activés :

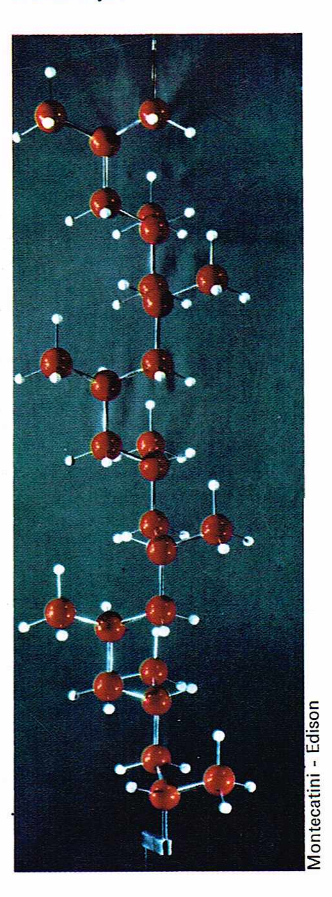


Montecatini - Edison

▲ ***Modèle représentant la structure du polymère* polybutène-α-isotactique.**

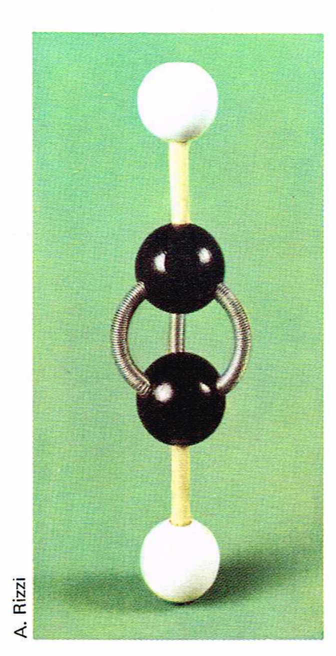


Centre de recherches sur les macromolécules du Centre National de la Recherche Scientifique de Strasbourg



Montecatini - Edison

▼ ***A gauche, sphérolites de* polybutène-1-isotactique *(microphotographie en nicols croisés). A droite, structure* du polypropylène isotactique.**



A. Rizzi

▲ **Modèle de la molécule d'acétylène, C_2H_2 (en noir, les atomes de carbone ; en blanc, les atomes d'hydrogène).**

```
      C                        C
    //                       /   \
   C          C             C     C
   |    +     ||    →       ||    |
   C          C             C     C
    \\         \             \   / \
      C         R              C    R
  diène     philodiène
```

ainsi :

```
     CH2               O          CH2          O
   //                 //        /    \        //
  CH          CH—C            CH     CH—C
  |           ||    \         ||     |    \
  |      +    ||     O   →    ||     |     O
  |           ||    /         ||     |    /
  CH          CH—C            CH     CH—C
   \\                \\         \    /      \\
     CH2               O          CH2          O
  butadiène   anhydride maléique
```

Dans le cas d'une oléfine utilisée comme philodiène, il se forme un *alkyl cyclohexène,* et avec un acétylénique, un *alkyl cyclohexadiène*. Le groupement R qui active la double liaison de l'oléfine peut être un acide, un éther, un ester, un groupe nitro, mais peut aussi être un groupe vinyle (—CH = CH_2). Il en résulte que les diènes réagissent avec eux-mêmes pour donner des *dimères*. Par exemple, l'isoprène donne le limonène :

```
  C    C                          C    C
   \  //                           \  /  \
    C           C                   C     C
    |     +     ||        →         ||    |
    C           C                   C     C
     \\        /  \                  \   / \
       C      C    C = C               C    C
                                           / \\
                                          C    C
```

Ces quelques exemples n'épuisent pas la liste des nombreuses réactions des oléfines que l'on aura l'occasion de revoir dans les chapitres ultérieurs.

Les alcynes

Les alcynes, ou hydrocarbures acétyléniques, du nom du premier d'entre eux, l'**acétylène,** sont des hydrocarbures insaturés comportant dans leur molécule au moins une triple liaison. Selon que la triple liaison est à l'extrémité ou dans une chaîne, on distingue les *acétyléniques vrais* des *acétyléniques bisubstitués :*

$$R—C \equiv CH \quad \text{et} \quad R—C \equiv C—R'.$$

Pratiquement, le plus important des hydrocarbures acétyléniques est l'acétylène lui-même, de formule $HC \equiv CH$. Sa molécule est linéaire. Ses deux atomes de carbone sont liés par une liaison σ et deux liaisons π.

On désigne les alcynes du nom de l'alcène correspondant en remplaçant la désinence *ène* par la désinence *yne*.

Les propriétés physiques des alcynes sont très voisines de celles des alcènes et des alcanes. Cependant, leurs points d'ébullition sont légèrement supérieurs, et leur solubilité dans l'eau est plus importante.

L'acétylène, seul acétylénique ayant une certaine importance industrielle, peut être fabriqué soit à partir du charbon, en passant par le carbure de calcium, soit à partir du gaz naturel :

$$3C + CaO \xrightarrow{2\,000\,°C} CaC_2 + CO$$
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2.$$

La fabrication du carbure de calcium, donc de l'acétylène à partir de ce produit, est très onéreuse à cause du prix élevé de l'énergie électrique nécessaire au chauffage des fours : il faut dépenser 9 000 kWh d'électricité pour produire une tonne d'acétylène.

Le chauffage, vers 1 500 °C, du gaz naturel contenant du méthane produit essentiellement de l'acétylène si le temps de contact est très court (de 0,001 à 0,01 s). De plus, l'effluent gazeux doit être refroidi brusquement (trempe) pour éviter toute décomposition ultérieure de l'acétylène formé :

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 — 95,5 \text{ kcal}.$$



Doisneau - Rapho

► ***L'acétylène a perdu beaucoup de son importance comme matière première de la chimie organique industrielle mais on l'utilise toujours pour la soudure et le découpage du fer et de l'acier grâce au chalumeau oxyacétylénique, et parfois dans les lampes à acétylène.***

Propriétés physiques. L'acétylène est un gaz incolore qui bout à — 84 °C. Il est difficilement liquéfiable, car, thermodynamiquement instable, il explose au choc en libérant ses éléments constitutifs :

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 + 56 \text{ kcal.}$$

On peut cependant stocker et transporter l'acétylène dans des conditions normales de sécurité en le dissolvant dans de l'acétone (sous 12 atmosphères, 1 volume d'acétone dissout 300 volumes d'acétylène) et en ajoutant à cette solution un produit solide poreux.

L'acétylène a perdu beaucoup de son importance comme matière première de la chimie organique industrielle en raison de la concurrence que lui a faite l'éthylène, moins cher et plus facile à transporter. On l'utilise toujours pour la soudure et le découpage du fer et de l'acier grâce au chalumeau oxyacétylénique, et certaines synthèses industrielles de composés organiques dérivent encore de cet hydrocarbure.

Propriétés chimiques. Comme les oléfines, les acétyléniques, et en particulier l'acétylène, donnent des *réactions d'addition,* parmi lesquelles on peut citer :

— *L'hydrogénation catalytique,* qui conduit à des oléfines et à des paraffines :

$$R—C \equiv C—R' + H_2 \rightarrow R—CH = CH—R' + H_2 \rightarrow R—CH_2—CH_2—R'.$$

Cette réaction est utilisée pour éliminer de certaines oléfines destinées à la polymérisation les acétyléniques qu'elles contiennent et qui sont des poisons des catalyseurs. Elle intervient aussi dans l'hydrogénation sélective des essences de steam-cracking qui contiennent des acétyléniques susceptibles de former avec les diènes des gommes et que l'hydrogénation transforme en oléfine.

— *L'addition d'halogènes,* en particulier du chlore, qui conduit à une série importante de solvants chlorés; l'addition du chlore à l'acétylène fournit le *tétrachloréthane :*

$$HC \equiv CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CH—CHCl_2$$

qui, par action de la chaux ou par pyrolyse, conduit au *trichloréthylène :*

$$Cl_2CH—CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} Cl_2C = CHCl$$

et à d'autres solvants chlorés *(pentachloréthane, hexachloréthylène),* par action ultérieure du chlore puis de la chaux.

L'addition d'acide chlorhydrique fournit le *chlorure de vinyle :*

$$HC \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$

l'addition d'acide cyanhydrique donne l'*acrylonitrile :*

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CHCN$$

l'addition d'acide acétique, l'*acétate de vinyle :*

$$HC \equiv CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2 = CH—OCOCH_3.$$

Ces trois composés vinyliques sont des monomères importants dans la fabrication des matières plastiques et des fibres textiles. L'addition d'eau à l'acétylène, en présence de sulfate mercurique et d'acide sulfurique, conduit à l'acétaldéhyde :

$$HC \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3—CHO.$$

Enfin, l'acétylène peut réagir avec les *diazoalcanes* pour donner des *bis-pyrazoles;* les carbènes s'additionnent à l'acétylène pour former des dérivés du cyclopropène et du cyclopropane; l'acétylène donne, comme les oléfines, la réaction de Diels-Alder.

Dans certaines conditions, avec des catalyseurs appropriés, l'acétylène donne un dimère, le *vinylacétylène,* un trimère cyclique, le *benzène,* un tétramère cyclique, le *cyclo-octatétraène :*

$$CH_2 = CH—C \equiv CH$$



vinylacétylène *benzène* *cyclo-octatétraène*

En présence de certains catalyseurs à base de cuivre utilisés dans des réactions avec l'acétylène, ce dernier peut donner un polymère insoluble, le *cuprène.* Enfin, certains polymères de dérivés acétyléniques sont des semi-conducteurs.

L'acétylène et les acétyléniques vrais possèdent des hydrogènes remplaçables par un métal. Ainsi, l'acétylène réagit avec les solutions aqueuses de nitrate d'argent ammoniacal, ou de chlorure cuivreux ammoniacal avec formation de carbures insolubles :

$$HC \equiv CH + 2Ag(NH_3)_2NO_3 \rightarrow AgC \equiv CAg + 2NH_4NO_3 + 2NH_3$$

$$HC \equiv CH + 2Cu(NH_3)_2Cl \rightarrow CuC \equiv CCu + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

Les carbures de métaux lourds sont thermodynamiquement instables et peuvent exploser au choc. Les acétylures et les carbures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont hydrolysés par l'eau avec production d'acétylène.

Les hydrocarbures aromatiques

Parmi les composés à structure cyclique, ceux qui sont formés par une seule sorte d'atomes sont des composés homocycliques. Parmi ceux-ci, les composés ayant conservé les caractères des composés aliphatiques (alcanes) sont les composés *alicycliques (cyclanes),* les autres, qui dérivent du benzène, sont les *composés aromatiques.* Les *hydrocarbures aromatiques,* appelés encore *hydrocarbures benzéniques,* dérivent du plus simple d'entre eux, le benzène, de formule brute C_6H_6.

C'est Kekulé qui, en 1865, proposait pour le benzène la formule cyclique dans laquelle six atomes de carbone liés à six atomes d'hydrogène sont reliés par des liaisons alternativement doubles et simples :

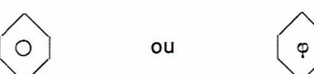
Mais cette formule laissait prévoir deux composés bisubstitués sur deux carbones voisins :

X X et X X

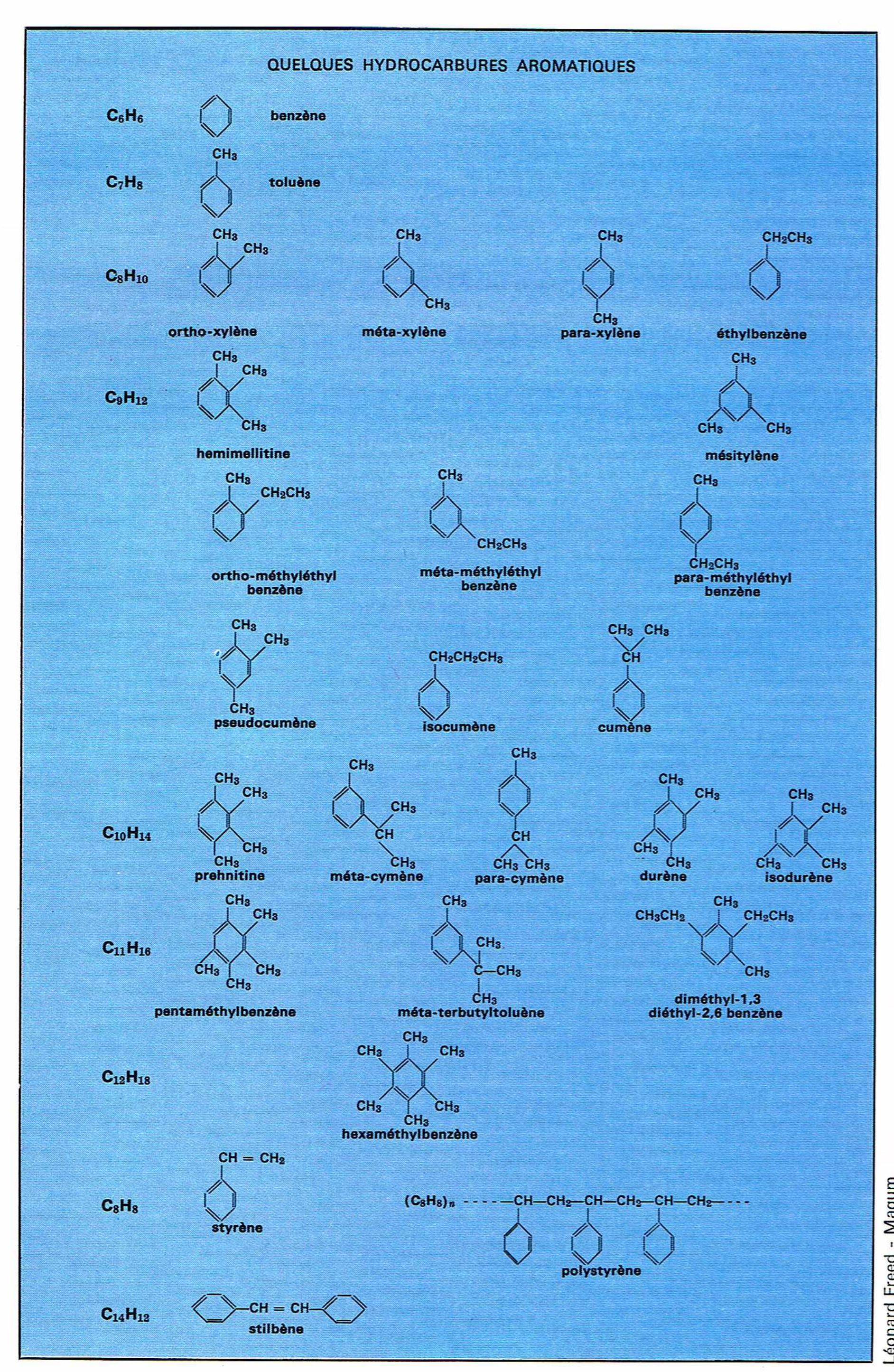
En fait, jamais deux composés « ortho » bisubstitués n'ont pu être mis en évidence. Kekulé lui-même proposa en 1872 une structure du benzène telle qu'il existe un équilibre entre deux structures :

X X ⇌ X X

Puis d'autres représentations ont été données pour le benzène. En fait, on admet que le benzène peut exister sous plusieurs formes, et que la molécule est un hybride de résonance entre ces différentes formes. Les théories électroniques modernes décrivent le benzène comme six atomes de carbone liés par six liaisons σ, les six électrons correspondant aux trois doubles liaisons étant délocalisés sur l'ensemble des six atomes de carbone. Pour éviter de localiser les trois doubles liaisons, on représente le noyau benzénique par une des formules suivantes :



L'identité des six liaisons carbone-carbone a été prouvée par diffraction électronique. Alors que la longueur de liaison C—C dans un alcane est de 1,54 Å, qu'elle est de 1,34 Å dans l'éthylène, elle est de 1,39 Å dans le benzène. On retrouve du reste cette distance entre atomes de carbone dans le graphite. Cette structure particulière du benzène lui confère une stabilité plus grande que celle du cyclohexatriène-1,3,5 hypothétique dans lequel cette structure de résonance n'existerait pas.



Léonard Freed - Magnum

▲ *A gauche, tableau récapitulatif des hydrocarbures aromatiques; ils dérivent du plus simple d'entre eux, le* benzène, C_6H_6. *A droite, installations industrielles de fabrication du styrène; celui-ci subit facilement une polymérisation, qui fournit une matière plastique : le* polystyrène.

Cette énergie de stabilisation du benzène est l'*énergie de résonance;* elle est égale à 36 kcal/mole. C'est à cause de cette énergie de résonance que les réactions d'addition sur le benzène sont plus difficiles que les mêmes réactions sur les oléfines.

L'énergie de résonance peut être déterminée à partir des chaleurs de combustion. Dans ce cas, l'énergie de résonance est la différence entre l'énergie de formation que l'on détermine expérimentalement (par la chaleur de combustion du composé) et l'énergie de formation que l'on calcule en additionnant les énergies des différentes liaisons considérées comme localisées. On peut aussi mesurer l'énergie de résonance à l'aide des chaleurs d'hydrogénation. En première approximation, la chaleur d'hydrogénation d'un composé non conjugué contenant n doubles liaisons est égale à n fois la chaleur d'hydrogénation d'une double liaison isolée. Ainsi, si l'on soustrait de la chaleur d'hydrogénation de trois molécules de cyclohexène celle d'une molécule de benzène, la différence est l'énergie de résonance :

$$3\,(\text{cyclohexène}) + 3H_2 \rightarrow 3\,(\text{cyclohexane}) + 3 \times (+\ 28{,}6\ \text{kcal/mole})$$

$$(\text{benzène}) + 3H_2 \rightarrow (\text{cyclohexane}) \quad +\ 49{,}8\ \text{kcal/mole}$$

$$\Delta = 36{,}0\ \text{kcal/mole}$$

On observe une augmentation de l'énergie de résonance lorsque le noyau benzénique est conjugué avec un groupe insaturé; c'est le cas du styrène :

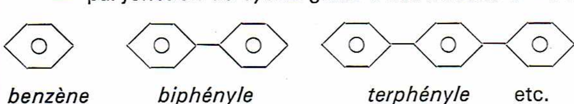
$$C_6H_5\text{—CH} = CH_2$$

De même, la jonction avec un autre noyau benzénique augmente l'énergie de résonance; celle du biphényle est de 90 kcal/mole, soit plus de deux fois celle du benzène. Contrairement aux hydrocarbures paraffiniques, olé-

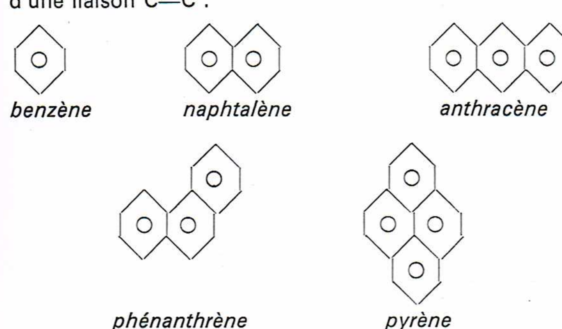
finiques et acétyléniques, les hydrocarbures benzéniques ne présentent pas de filiation d'atome de carbone en atome de carbone. Ils n'ont pas de formule générale du type C_nH_n, bien que le benzène réponde à cette formule.

Les hydrocarbures benzéniques sont considérés comme dérivant du benzène, de trois façons différentes :

— par *jonction de cycles* grâce à des liaisons C—C :

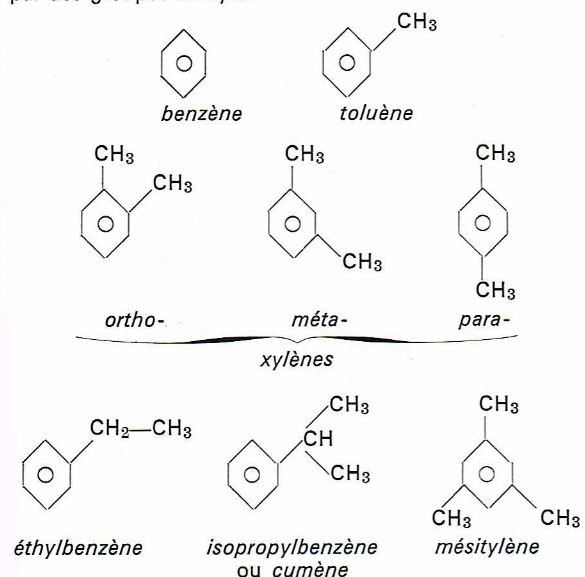


— par *accolement de cycles* avec mise en commun d'une liaison C—C :

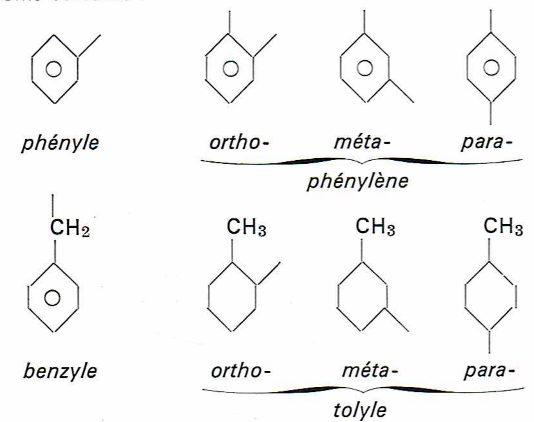


On constate que, par accolement progressif des cycles, le rapport H/C diminue. On tend vers la structure du graphite ;

— par *substitution des hydrogènes* du benzène par des groupes alcoyles :



Les radicaux aromatiques les plus importants portent les noms suivants :



Propriétés physiques. En ce qui concerne les propriétés physiques, les hydrocarbures aromatiques ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des alcanes correspondants. Ainsi, le benzène bout à 80,1 °C, alors que l'hexane bout à 68,8 °C. Ces températures d'ébullition plus élevées résultent de forces d'attraction plus grandes entre les molécules planes de benzène qu'entre les molécules déformables de l'hexane. En ce qui concerne la température de fusion + 5,5 °C pour le benzène, alors que l'hexane fond à — 95 °C, sa valeur résulte de la structure plus symétrique du benzène. Les hydrocarbures benzéniques sont d'excellents solvants, en particulier pour les peintures, vernis, etc., mais ils doivent être manipulés avec précaution en raison de leur toxicité.

Le benzène est un liquide qui brûle avec une flamme fuligineuse en raison du rapport C/H élevé de sa molécule. On l'obtient soit par distillation du goudron de houille, soit à partir des produits de reforming du pétrole.

Propriétés chimiques. Les réactions du benzène et des hydrocarbures benzéniques en général sont soit des réactions d'addition, soit des réactions de substitution.

— Parmi les *réactions de substitution,* on peut citer : la *chloration,* en présence de chlorure ferrique qui conduit assez sélectivement au *monochlorobenzène,* la chloration ultérieure en *ortho-* et *para-dichlorobenzène* étant plus lente :

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow o\text{-}C_6H_4Cl_2 + p\text{-}C_6H_4Cl_2$$

De même, le benzène réagit aisément avec l'*acide nitrique* en présence d'acide sulfurique en donnant un produit monosubstitué, le nitrobenzène, point de départ de la fabrication de l'aniline :

$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Par action de l'*acide sulfurique* concentré, on obtient l'acide benzène-sulfonique :

$$C_6H_6 + HOSO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

La sulfonation des alkylbenzènes à longue chaîne latérale (dodécylbenzène) suivie de la neutralisation par la soude de l'acide sulfonique obtenu est un mode d'obtention de détergents. Le benzène réagit en outre sur les halogénures d'alkyle R—X et avec les chlorures d'acyle R—CO—Cl, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner des alkylbenzènes et des acylbenzènes ; c'est la réaction de *Friedel et Crafts :*

$$C_6H_6 + R—Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—R + HCl.$$

L'*alkylation* du noyau benzénique peut se faire en utilisant des oléfines et des catalyseurs comme HF ou BF_3. C'est ainsi que l'on fabrique l'*éthylbenzène,* qui sert à la fabrication du styrène, et l'*isopropylbenzène,* point de départ de la synthèse du phénol et de l'acétone :

$$C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH_2—CH_3.$$

éthylbenzène

$$C_6H_6 + CH_3—CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH(CH_3)_2$$

isopropylbenzène

L'alkylation par le dodécène donne le dodécylbenzène.

— Parmi les *réactions d'addition* du benzène, on peut citer l'*hydrogénation,* qui conduit au cyclohexane, et la *chloration* photochimique, par laquelle on forme l'hexachlorocyclohexane. Bien que l'oxydation des chaînes latérales des aromatiques ne concerne pas le noyau benzénique, on considère cette réaction comme une réaction des aromatiques. Au laboratoire, on peut oxyder

les chaînes latérales en utilisant le bichromate de sodium en présence d'acide sulfurique. Industriellement, on oxyde l'hydrocarbure par l'oxygène, en présence d'oxyde de vanadium (V_2O_5) comme catalyseur. Le toluène fournit l'acide benzoïque :

$$C_6H_5-CH_3 \rightarrow C_6H_5-COOH$$

L'orthoxylène conduit à l'anhydride phtalique, et le paraxylène à l'acide téréphtalique :

$$C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O$$

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 \rightarrow COOH-C_6H_4-COOH$$

Bien que le noyau benzénique soit très résistant à l'oxydation, on peut oxyder le benzène en phase vapeur à 400-450 °C en présence de V_2O_5 ; il se forme l'anhydride maléique :

$$C_6H_6 \xrightarrow{9/2O_2} \begin{matrix} CH-C=O \\ \| \quad\quad \rangle O \\ CH-C=O \end{matrix} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Les sources industrielles d'hydrocarbures

Les trois principales sources d'hydrocarbures sont le gaz naturel, le pétrole brut et le charbon.

— Le *gaz naturel* renferme surtout du méthane ainsi que des quantités plus faibles d'éthane, de propane et de butane.

— Le *pétrole brut* contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques en proportions variables suivant son origine géographique. Il ne renferme ni oléfines, ni acétyléniques. Les oléfines doivent être produites dans le *steam-cracking,* ou *vapocraquage,* qui consiste à craquer les molécules d'hydrocarbures, grâce à la chaleur, en présence de vapeur d'eau. Les aromatiques présents en quantités insuffisantes dans les bruts sont produits à partir des paraffines et des naphtènes dans l'opération de *reforming*. Les hydrocarbures de trop haute masse moléculaire, inutilisables dans les essences en particulier, sont transformés en molécules plus petites, oléfiniques et paraffiniques, grâce au *cracking catalytique*. Avant d'être soumis à ces opérations de raffinage, le pétrole brut est distillé à la pression atmosphérique, puis sous vide pour le fractionner en essences, kérosène, fuel, gas-oil, huiles lubrifiantes, qui sont des coupes caractérisées par un certain intervalle de distillation.

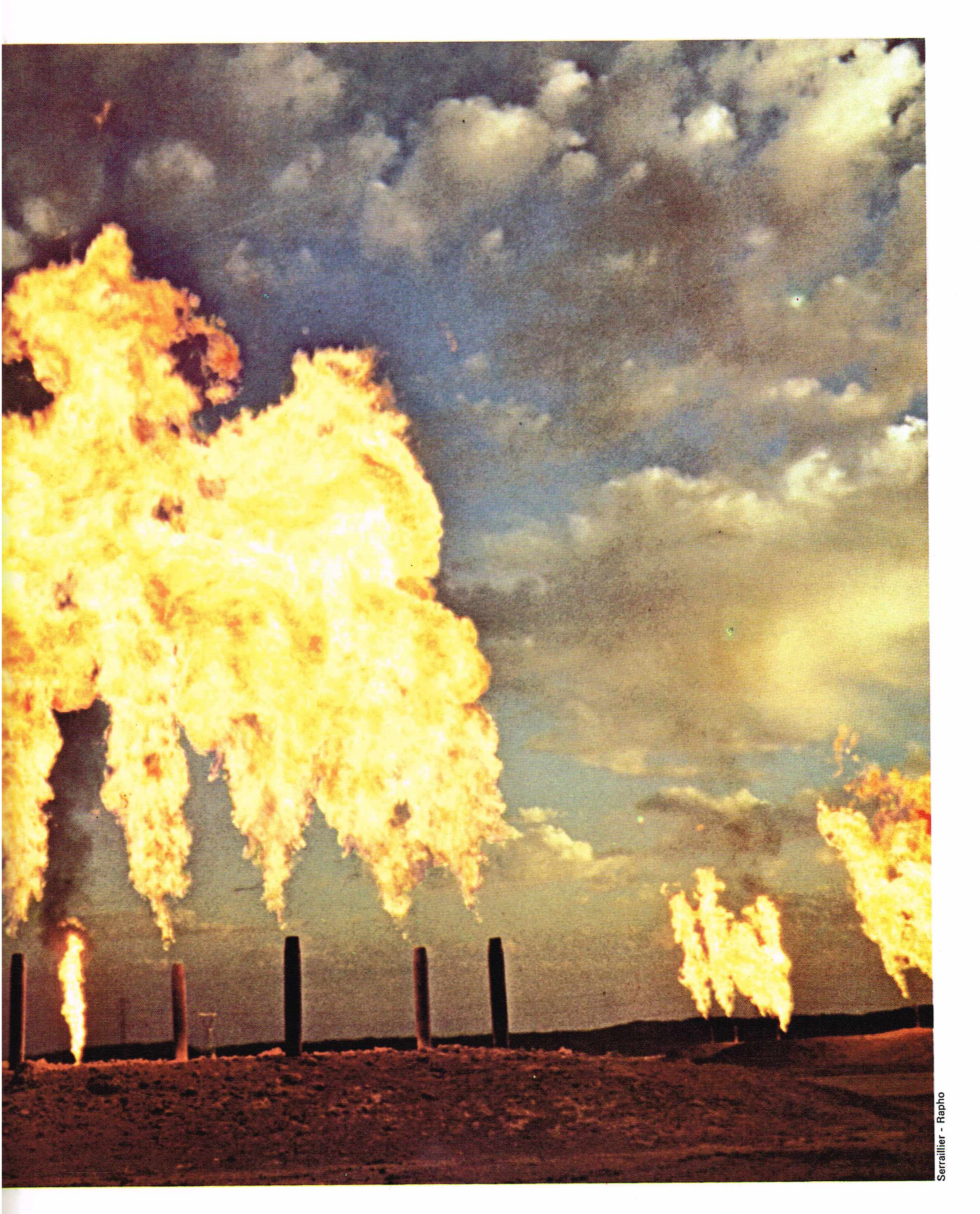
— Les hydrocarbures proviennent aussi de la *houille,* bien que cette source perde progressivement de son importance devant le développement du pétrole. Par distillation de la houille, on obtient un résidu solide, le coke, utilisé pour la réduction des minerais. Il se forme en outre des gaz (hydrogène, oxyde de carbone, ammoniac) et du goudron de houille. De ce goudron, par distillation, on peut extraire bon nombre de produits organiques dans lesquels les hydrocarbures aromatiques dominent.

— Enfin, on trouve des hydrocarbures de différents types dans les *plantes* et chez les *êtres vivants* en général.

La quasi-totalité (90 % environ) des hydrocarbures extraits du sol sous forme de pétrole brut ou de gaz naturel est utilisée pour la production d'énergie (carburants, combustibles) ; le reste sert à la synthèse de



▶ ***Le gaz naturel renferme surtout du méthane ainsi que des quantités plus faibles d'éthane, de propane, et de butane. Ici, torches de gaz naturel en Iran.***


Serraillier - Rapho

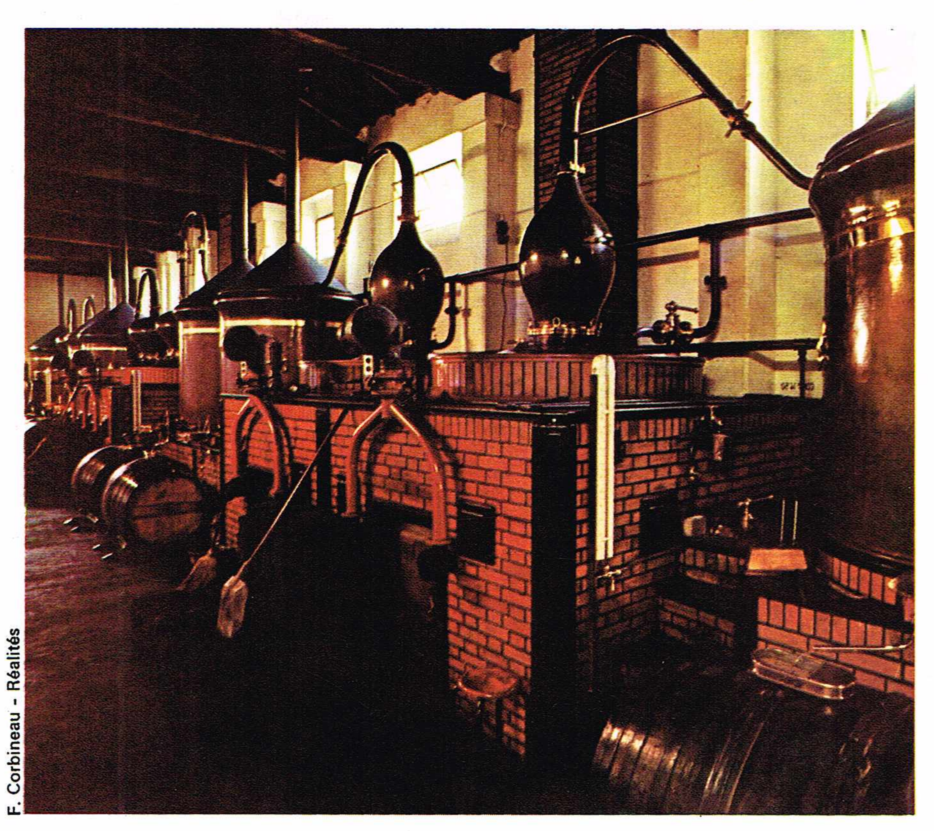


Paul Fusco - Magnum

▲ *C'est par fermentation que l'on fabrique l'alcool destiné à l'alimentation : production de vin à partir de moût de raisin, de bière à partir de moût du malt, etc. Ici, un laboratoire de tests dans une cave vinicole en Californie.*

▶ *Page ci-contre, schéma des différentes* préparations des alcools.

▼ *Alambics industriels servant à la distillation des vins récoltés dans la région de Cognac.*



F. Corbineau - Réalités

composés plus complexes, porteurs d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène et qui alimentent les industries chimiques. Ces éléments autres que le carbone et l'hydrogène, liés en groupements appelés *fonctions chimiques,* en se substituant aux hydrogènes des squelettes hydrocarbonés de base, vont conduire à de nouveaux composés que nous allons passer en revue en commençant par les fonctions oxygénées.

Les composés à hétéroatomes

Les composés oxygénés

Les alcools

Ce sont des composés très importants que l'on peut considérer comme résultant de la substitution dans un hydrocarbure, saturé ou insaturé, d'un atome d'hydrogène par le groupement —OH appelé *groupement hydroxyle.* Leur formule générale est R—OH.

Selon que le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone lui-même lié à un seul autre atome de carbone (carbone primaire), ou à deux autres atomes de carbone (carbone secondaire), ou à trois (carbone tertiaire), on distingue : les *alcools primaires,* $R—CH_2OH$, les *alcools secondaires,* R—CHOH—R′, et tertiaires, $R—\underset{R''}{\overset{OH}{C}}—R'$.

La nomenclature officielle des alcools consiste à faire suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant de la désinence *ol.* Lorsque la molécule renferme deux ou plus de deux groupes —OH, on parle de *diols, triols... polyols.*

Le premier terme est le **méthanol,** CH_3OH, encore appelé **alcool méthylique,** puis l'**éthanol,** $CH_3—CH_2OH$ ou **alcool éthylique,** etc.

De nombreuses méthodes permettent de synthétiser les alcools ; parmi celles-ci, les plus importantes du point de vue industriel sont l'hydratation des oléfines en présence d'acide sulfurique, la réduction catalytique des aldéhydes, des cétones ou des esters, la fermentation du sucre ou de matières cellulosiques et l'hydrolyse des esters naturels. Il faut ajouter à ces méthodes les plus employées l'hydrolyse des halogénures d'alkyle, la réduction des amines primaires par l'acide nitreux, la réaction des composés organomagnésiens de Grignard avec les aldéhydes, les cétones et les esters.

Propriétés physiques. Les alcools sont en général des liquides incolores, solubles dans l'eau, cette solubilité diminuant à mesure que la masse moléculaire augmente. La solubilité dans l'eau ainsi que les températures d'ébullition anormalement élevées des alcools par rapport à celles des alcanes de masses moléculaires voisines sont dues aux liaisons hydrogène.

En effet, le méthanol bout à + 65 °C alors que l'éthane, dont la masse moléculaire est voisine (30 au lieu de 32), bout à — 88 °C. L'existence de liaisons hydrogène entre molécules d'alcool explique les températures d'ébullition élevées ; les liaisons hydrogène entre les alcools et l'eau expliquent la solubilité des alcools dans l'eau. La densité et le point de fusion des alcools augmentent régulièrement avec leur masse moléculaire.

Propriétés chimiques. Les alcools primaires et secondaires peuvent être respectivement déshydrogénés en aldéhydes et en cétones, en phase vapeur, sur des catalyseurs au cuivre vers 300 °C. En présence d'oxygène, l'hydrogène formé est transformé en eau, et la réaction est complète :

$$R—CH_2OH + 1/2O_2 \rightarrow \underset{\textit{aldéhyde}}{R—CHO} + H_2O$$

$$R—CHOH—R' + 1/2O_2 \rightarrow \underset{\textit{cétone}}{R—CO—R'} + H_2O.$$

Les alcools tertiaires résistent à l'oxydation mais, dans des conditions sévères, fournissent des aldéhydes et des cétones ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur :

$$CH_3—\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+1/2O_2} CH_3—\underset{O}{\overset{CH_3}{C}} + OHC—CH_3$$

Des oxydants comme le bichromate de potassium en milieu sulfurique ou l'anhydride chromique dans l'acide acétique peuvent oxyder les alcools primaires et secondaires en aldéhydes et en cétones.

L'hydrogène des alcools est remplaçable par un métal avec formation d'un alcoolate. Ainsi, le sodium réagit sur l'alcool éthylique pour donner de l'éthylate de sodium, avec libération d'hydrogène :

$$CH_3—CH_2OH + Na \rightarrow CH_3—CH_2ONa + 1/2H_2.$$

Avec les acides minéraux ou organiques, les alcools donnent des *esters;* cette réaction, appelée *estérification,* est équilibrée. L'ester formé réagit en effet sur l'eau formée et redonne l'alcool et l'acide de départ : c'est l'*hydrolyse.*

$$R—CH_2OH + R'—COOH \underset{\text{hydrolyse}}{\overset{\text{estérification}}{\rightleftarrows}} R—CH_2OCOR' + H_2O.$$

Pour déplacer cet équilibre dans le sens de la production totale d'ester, on peut soit éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, soit remplacer l'acide par son anhydride.

Le **méthanol**, CH_3OH, ou **alcool méthylique**, est le premier des alcools. On l'a obtenu pendant très longtemps par distillation sèche du bois entre 160 et 500 °C. Il se formait des gaz, un liquide et un résidu de charbon. Du liquide appelé « jus pyroligneux », on tirait l'acide pyroligneux qui renfermait de 1 à 5 % de méthanol, de 5 à 10 % d'acide acétique, moins de 1 % d'acétone et des traces de nombreux autres composés organiques. L'extraction du méthanol nécessitait de coûteuses distillations.

Le procédé industriel actuel consiste à faire agir l'oxyde de carbone sur l'hydrogène, en présence de catalyseurs à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome entre 300 et 400 °C, et entre 200 et 300 bars de pression :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

Il se forme en même temps un peu d'éther méthylique, $CH_3—O—CH_3$, et des alcools supérieurs.

L'alcool méthylique est toxique. Son principal débouché est la fabrication du formol et la synthèse de substances organiques. On l'utilise pour dénaturer l'alcool éthylique.

L'éthanol, ou **alcool éthylique**, $CH_3—CH_2OH$, existe dans la nature comme produit de la fermentation des sucres. C'est par fermentation que l'on fabrique l'alcool destiné à l'alimentation : production de vin à partir du moût de raisin, de la bière à partir du moût de malt et d'alcool éthylique pur à partir de matières sucrées (mélasses de betterave), de céréales ou de substances amylacées (riz, avoine, pomme de terre, etc.), ou plus simplement à partir de moût de bois avec hydrolyse acide préalable qui transforme la cellulose en oses simples fermentescibles. La réaction de fermentation provoquée par des enzymes consiste dans la transformation du glucose en alcool et anhydride carbonique :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3—CH_2OH + 2CO_2.$$

Le mécanisme intime de la fermentation alcoolique est très complexe. Cette transformation biochimique n'a lieu qu'entre 5 et 50 °C et pour une concentration en sucre inférieure à 12 %, en présence de sels minéraux renfermant l'azote et le phosphore indispensables à la vie des micro-organismes qui permettent la réaction. Les produits secondaires de la fermentation sont l'aldéhyde acétique, l'acide succinique et un mélange d'alcools supérieurs désigné par le nom d'*huiles de Fusel* et dont la composition varie avec la nature du produit brut fermenté. L'alcool obtenu est de l'alcool à 90 %. Une seconde distillation est nécessaire pour obtenir un mélange d'alcool et d'eau à 95,5 % d'alcool qui est un azéotrope. Pour obtenir l'alcool à 100 %, appelé encore *alcool absolu,* on distille l'alcool sur de la chaux vive ou on entraîne l'eau avec du benzène dans une distillation azéotropique.

Industriellement, on produit l'alcool éthylique par hydratation catalytique de l'éthylène. On fait réagir l'acide sulfurique sur l'éthylène. Il se forme du sulfate acide d'éthyle qui est hydrolysé par l'eau en produisant de l'éthanol et en régénérant l'acide sulfurique :

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3—CH_2—OSO_3H$$
$$CH_3—CH_2—OSO_3H + H_2O \rightarrow CH_3—CH_2OH + H_2SO_4.$$

PRÉPARATION DES ALCOOLS

1° Hydratation des oléfines :

$$R—CH = CH_2 + H_2O \rightarrow R—CHOH—CH_3$$

2° Saponification des esters naturels :

$$R—CH_2—O—CO—R' + NaOH \rightarrow R—CH_2—OH + R'—COONa$$

3° Hydrolyse des halogénures d'alkyle :

$$R—CH_2Cl + NaOH \rightarrow R—CH_2OH + NaCl$$

4° Réaction d'une amine primaire avec l'acide nitreux :

$$R—CH_2—NH_2 + HNO_2 \rightarrow R—CH_2OH + N_2 + H_2O$$

5° Réduction des aldéhydes, cétones et esters :

$$R—C(=O)—H \xrightarrow{H_2} R—CH_2OH$$

$$R—C(=O)—CH_3 \xrightarrow{H_2} R—CH(OH)—CH_3$$

$$R—CH_2O—CO—CH_3 \xrightarrow{2\,H_2} R—CH_2OH + CH_3—CH_2OH$$

6° Réaction des composés de Grignard avec les aldéhydes, cétones, esters :

$$R'MgX + H—CHO \rightarrow R'—CH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} R'—CH_2OH + MgX(OH)$$

$$R'MgX + R—CHO \rightarrow R'—CH(OMgX)—R \xrightarrow{H_2O} R'—CH(OH)—R + MgX(OH)$$

$$R'MgX + R—CO—R'' \rightarrow RR'C(OMgX)—R'' \xrightarrow{H_2O} RR'C(OH)—R'' + MgX(OH)$$

$$R'MgX + R—COOR'' \rightarrow R—CO—R' + R''—OMgX \xrightarrow{R'MgX} RR'C(OMgX)—R' \xrightarrow{H_2O} RR'C(OH)—R' + R''—OH + 2\,MgX(OH)$$

PRÉPARATION DES PHÉNOLS

1° A partir du cumène :

$C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \rightarrow C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$

hydroperoxyde — *phénol* — *acétone*

2° A partir des dérivés halogénés :

$C_6H_5-Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5-OH + NaCl$

phénol

3° Par fusion alcaline des acides sulfoniques :

$C_{10}H_7SO_3H + 2\,NaOH \rightarrow C_{10}H_7OH + SO_3Na_2 + H_2O$

β-naphtol

4° A partir du toluène (phénol) :

$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[\text{catalyseur}]{O_2} C_6H_5-OH$

phénol

5° Par hydrolyse de diamines aromatiques :

$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,H_2O + 2\,HCl \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$

pyrocatéchol

▲ *Schéma des différentes* **préparations des phénols.**

Cette réaction peut aussi être catalysée en phase vapeur par l'acide phosphorique.

L'alcool éthylique est un liquide limpide, incolore, d'odeur agréable, miscible à l'eau en toutes proportions (la solution se fait avec diminution de volume).

L'alcool éthylique est principalement utilisé comme solvant, comme combustible (dans ce cas, il est dénaturé, c'est l'alcool à brûler) ainsi que dans les synthèses organiques.

A faibles doses, l'alcool éthylique agit comme un excitant de l'organisme, à doses plus élevées comme un narcotique, et à doses très élevées comme un toxique qui provoque la dégénérescence de nombreux organes. L'alcootest qui permet de déterminer la teneur en alcool dans le sang sur la base de la teneur en alcool de l'air expiré est fondé sur la réaction d'oxydation de l'alcool par de l'anhydride chromique en présence d'acide sulfurique.

D'autres alcools ont une importance pratique certaine. C'est le cas par exemple de l'**alcool isopropylique,** $CH_3-CHOH-CH_3$, que l'on obtient par hydratation du propylène et que l'on utilise comme liquide dégivrant; les **butanols primaire** et **secondaire;** l'**alcool amylique** ou **pentanol** ($C_5H_{11}OH$) ; le **cyclohexanol** qui se produit en même temps que la cyclohexanone lors de l'oxydation du cyclohexane; enfin, les **alcools à longue chaîne,** C_{10} à C_{14}, obtenus par polymérisation de l'éthylène par le triéthylaluminium, oxydation et hydrolyse, sont des bases pour les détergents biodégradables :

$3nCH_2 = CH_2 + Al(CH_2-CH_3)_3 \rightarrow Al[(CH_2-CH_2)_n\, CH_2-CH_3]_3$

$Al[(CH_2-CH_2)_n\, CH_2-CH_3]_3 + 3/2O_2 \rightarrow Al[O\,(CH_2-CH_2)_n\, CH_2-CH_3]_3$

$Al[O(CH_2-CH_2)_n\, CH_2-CH_3]_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HO(CH_2-CH_2)_n\, CH_2-CH_3$

où $n = 8$ à 12.

Les phénols

Lorsque le groupement hydroxyle —OH est fixé à un cycle benzénique, le composé obtenu n'est plus un alcool mais un phénol. On a été amené à différencier la fonction alcool de la fonction phénol en raison d'une réactivité différente du groupement —OH. Dans les phénols, le noyau influe considérablement sur la réactivité du groupement hydroxyle, et, inversement, le groupement —OH a un effet sur la réactivité du noyau.

Le plus simple des phénols est le **phénol** improprement appelé **acide phénique :** C_6H_5OH. On peut l'obtenir par extraction du goudron de houille; on le synthétise industriellement à partir du chlorobenzène :

$C_6H_5Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$

il se forme en même temps un peu de diphényl éther :

$C_6H_5-O-C_6H_5$,

ou à partir de l'hydroperoxyde de cumène :

$C_6H_5-CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-H$

hydroperoxyde de cumène

$\xrightarrow{H^+} C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$

Il se forme une mole d'acétone pour chaque mole de phénol.

Propriétés chimiques. L'acidité de l'hydrogène de l'hydroxyle est beaucoup plus grande chez les phénols que chez les alcools. Il est possible, par simple neutralisation avec une base, de former un **phénate** qui est l'équivalent d'un alcoolate :

$$ArOH + NaOH \rightarrow ArONa + H_2O.$$

L'acidité des phénols étant cependant inférieure à celle de l'acide carbonique, ce dernier peut déplacer le phénol de ses phénates en solution aqueuse :

$$ArONa + [CO_3H_2] \rightarrow ArOH + NaHCO_3.$$

La présence du groupement —OH facilite l'oxydation du noyau. L'air ou les agents oxydants oxydent le phénol en produisant des composés plus ou moins complexes, dont certains sont colorés. L'un de ces produits d'oxydation à l'air est la **quinone :**

$C_6H_5OH + O_2 \rightarrow O{=}C_6H_4{=}O + H_2O.$

Comme le benzène, le phénol et ses homologues donnent des réactions de substitution du noyau (sulfonation, nitration, chloration, etc.). Le groupement —OH a un effet d'orientation des substitutions tel que les dérivés ortho- et para- prédominent.

Le phénol est toxique. Il a une action destructrice sur les cellules de l'épiderme avec lequel il entre en contact. Les phénols sont toxiques pour les micro-organismes, ce qui leur a valu longtemps d'être utilisés comme antiseptiques.

Les principaux emplois du phénol sont les **résines phénol-formol,** les **alkyl-phénols** et d'autres aromatiques tels que le **bisphénol A** et le **2,4 D.**

Parmi les autres phénols, il faut citer :

— les **crésols** :

OH, CH_3 — *orthocrésol*

OH, CH_3 — *métacrésol*

OH, CH_3 — *paracrésol*

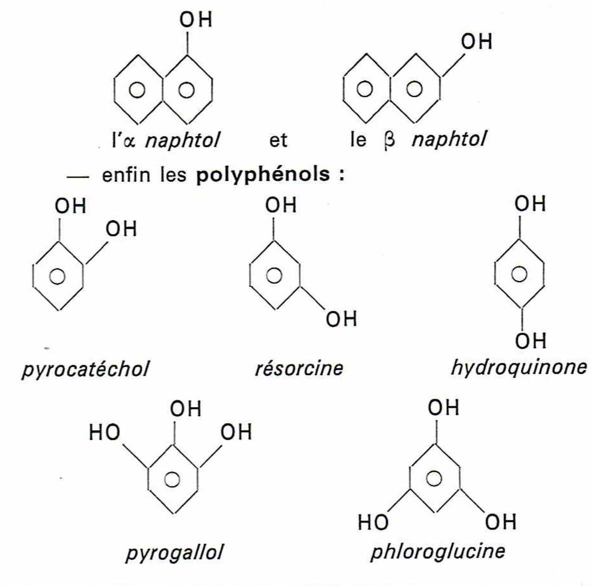
l'alkylation du paracrésol par l'isobutène fournit le ditertiobutyl-2, 6 méthyl-4 phénol ou ditertiobutyl paracrésol, utilisé comme antioxydant pour les essences, les huiles et les caoutchoucs :

OH, $(CH_3)_3\,C$, $C\,(CH_3)_3$, CH_3

— les **naphtols** dérivant du naphtalène :

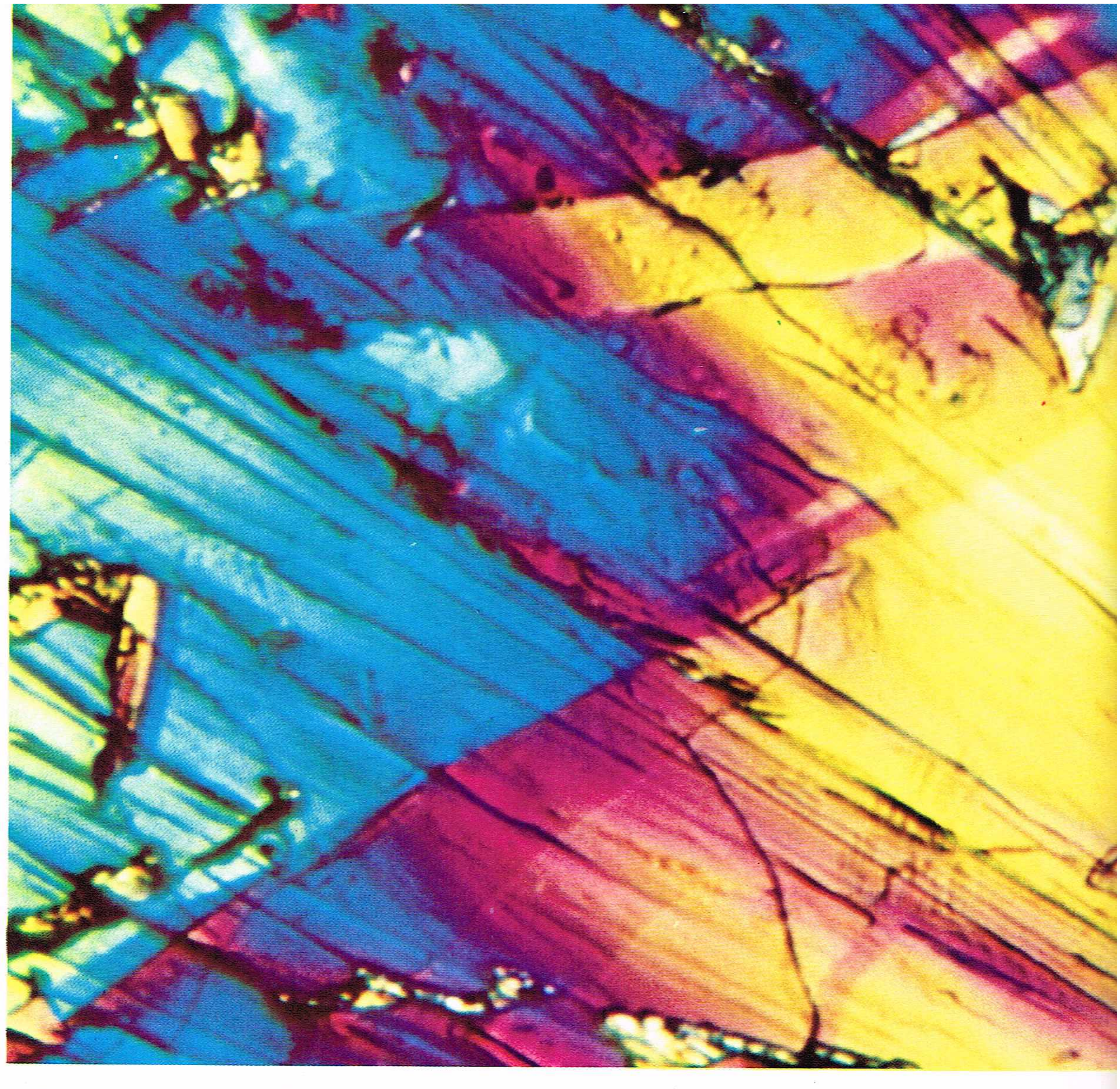
OH — l'α *naphtol* et OH — le β *naphtol*

— enfin les **polyphénols** :



▼ ***Cristaux de** résorcine **vus au microscope polarisant, en extinction complète. La résorcine est un diphénol dérivant du benzène.***

Claude Nardin - Jacana



L'hydroquinone et le pyrogallol sont utilisés en photographie. Les solutions alcalines de pyrogallol sont utilisées pour absorber l'oxygène contenu dans les gaz.

Les éthers

Les éthers, de formule générale R—O—R′ dans laquelle R et R′ sont des radicaux aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, peuvent être considérés comme dérivant des alcools, par substitution de l'hydrogène de l'hydroxyle par un radical alkyle, ou comme dérivant des hydrocarbures par substitution par un radical alcoxy (R—O—). Lorsque R = R′, il s'agit d'*éthers simples;* dans le cas contraire, ce sont des *éthers mixtes*.

On peut préparer les éthers par action d'un chlorure d'alkyle sur un alcoolate (synthèse de Williamson). Industriellement, on les obtient par action de l'acide sulfurique sur un alcool. Il se forme un sulfate acide d'alkyle qui est ensuite transformé en éther avec restitution de l'acide sulfurique :

$$C_2H_5OH + HOSO_2OH \rightarrow C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$
$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2SO_4.$$

On peut, de cette façon, obtenir des éthers simples ou mixtes. Cette méthode a été utilisée initialement pour la synthèse de l'éther éthylique que l'on nomme parfois encore, pour cette raison, éther sulfurique. On peut enfin synthétiser des éthers mixtes tertiaires en ajoutant un alcool à une oléfine substituée, en présence d'acide sulfurique.

Propriétés physiques. Les éthers sont des liquides d'odeur agréable, peu solubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques; les premiers termes sont très volatils. Les éthers ne pouvant pas s'associer entre eux par des liaisons hydrogène, leurs températures d'ébullition sont très proches de celles des hydrocarbures de masse moléculaire voisine. Ainsi, l'éther éthylique bout à 34 °C, et le pentane à 36,1 °C.

Propriétés chimiques. Les éthers sont relativement inertes chimiquement. Leurs principales réactions chimiques sont dues à l'existence sur l'oxygène de doublets électroniques qui font des éthers des bases de Lewis. Les éthers réagissent donc avec les acides comme l'acide chlorhydrique, mais aussi avec des acides de Lewis ($AlCl_3$, BF_3, RMgX) :

$$\begin{matrix} H_5C_2 & & \\ & \diagdown & \\ & & \ddot{O} : BF_3 \\ & \diagup & \\ H_5C_2 & & \end{matrix}$$

Les complexes avec les acides forts, par exemple l'acide iodhydrique, peuvent être décomposés par chauffage en halogénure d'alkyle et en alcool :

$$R—O—R + IH \rightarrow RI + ROH.$$

Les éthers sont facilement auto-oxydables à l'air avec formation de peroxydes explosifs. On peut se débarrasser de ceux-ci en secouant l'éther avec une solution de sulfate ferreux avant de le distiller.

L'**éther éthylique,** $C_2H_5—O—C_2H_5$, est le plus important des éthers; on l'obtient par action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique. C'est un liquide limpide, incolore, très volatil et inflammable. Le mélange de ses vapeurs avec l'air est explosif. Il bout à 34 °C. Bien qu'il soit très peu soluble dans l'eau, sa solubilité est cependant de 6,8 %, et il dissout 1,2 % d'eau. Le principal usage de l'éther est celui de solvant, en particulier pour la nitrocellulose, comme anesthésique local, et en synthèse organique, en particulier comme solvant des organomagnésiens.

L'**éther méthylique,** $CH_3—O—CH_3$, est un gaz; sa température d'ébullition est — 24 °C.

L'**éther isopropylique,** $(CH_3)_2—CH—O—CH\ (CH_3)_2$, obtenu comme sous-produit de la fabrication de l'alcool isopropylique, est un solvant bon marché.

Parmi les *éthers aromatiques,* il faut citer l'**acide dichloro-2,4 phénoxyacétique (2,4 D)** utilisé comme herbicide :

Claude Nardin - Jacana

▲ *Cristaux de gaïacol vus au microscope polarisant, en extinction complète. Le gaïacol est un éther que l'on extrait de la résine de gaïac (arbre résineux d'Amérique) et de la créosote du hêtre.*

Cl

Cl

O—CH_2—COOH

et l'**oxyde de diphényle** ou **éther phénylique** utilisé comme fluide caloporteur :

C_6H_5—O—C_6H_5

Il existe enfin des *éthers cycliques*, que l'on peut aussi classer dans les hétérocycles oxygénés.

Il s'agit en premier lieu de l'**oxyde d'éthylène,** CH_2—CH_2, que l'on obtient industriellement par oxyda-
O
tion catalytique de l'éthylène en présence de catalyseurs à l'argent. C'est un gaz de point d'ébullition 10,7 °C, dont l'utilisation principale est la synthèse du glycol.

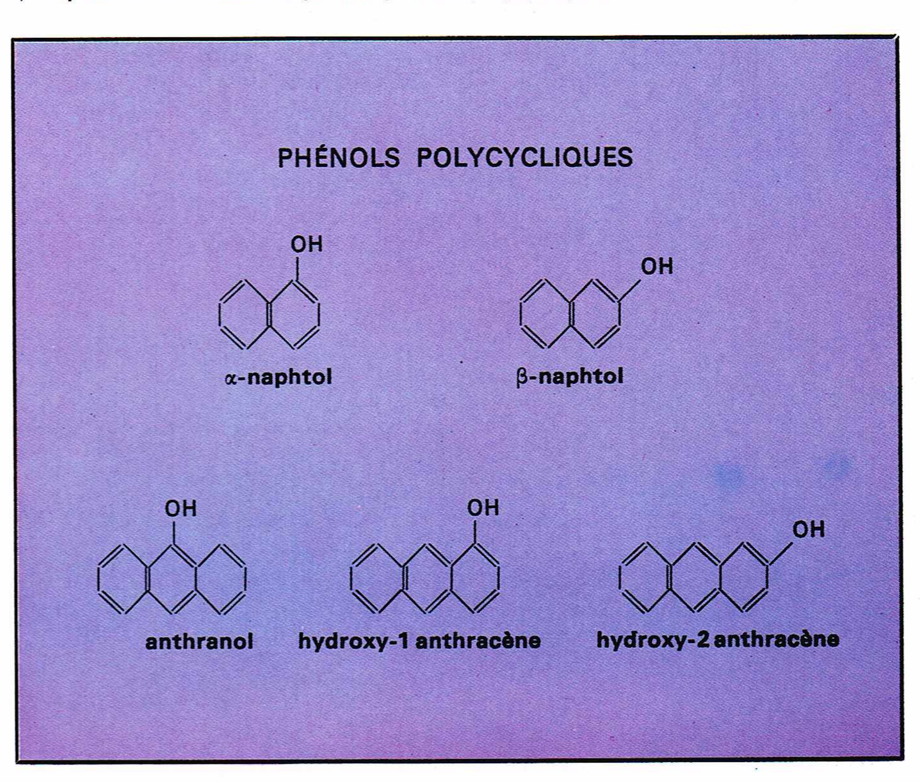
On citera ensuite le **tétrahydrofuranne** utilisé comme solvant :

H_2C—CH_2
H_2C CH_2
O

et le **dioxane-1,4,** lui aussi utilisé comme solvant :

CH_2—CH_2
O O
CH_2—CH_2

▼ *Représentation schématique des* phénols polycycliques.



PRÉPARATION DES ALDÉHYDES

1° Hydroformylation des oléfines (synthèse oxo) :

$$2\,R{-}CH=CH_2+2\,CO+2\,H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO+R{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H{-}CHO$$

2° Oxydation ménagée des alcools primaires :

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{1/2O_2} CH_3{-}CH_2{-}CHO+H_2O$$

3° Réduction catalytique des chlorures d'acides :

$$CH_3{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} \xrightarrow{H_2,Pd} CH_3{-}CH_2{-}CHO+HCl$$

4° Réduction des acides carboxyliques et de leurs sels de calcium :

$$CH_3{-}CH_2{-}COOH+HCOOH \xrightarrow{TiO_2} CH_3{-}CH_2{-}CHO+CO_2+H_2O$$

$$(CH_3{-}CH_2{-}COO)_2\,Ca+(HCOO)_2\,Ca \rightarrow 2\,CH_3{-}CH_2{-}CHO+2\,CaCO_3$$

▲ ***Schéma des différentes*** **préparations des aldéhydes.**

On utilise enfin comme solvants à point d'ébullition élevé des dérivés monoalcoylés et dialcoylés de l'éthylène glycol et du diéthylène glycol. On citera le **méthylcellosolve** $CH_3{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH$, qui bout à 124 °C, le **butylcarbitol** $C_4H_9OCH_2{-}CH_2OCH_2{-}CH_2OH$, qui bout à 231 °C, et le **diglyme :**

$$CH_3OCH_2CH_2O{-}CH_2{-}CH_2OCH_3,$$

qui bout à 161 °C.

Aldéhydes

Si l'on substitue deux atomes d'hydrogène fixés à un carbone primaire d'une chaîne aliphatique, par deux groupements hydroxyle —OH, on obtient un composé instable qui, en perdant une molécule d'eau, se transforme en un aldéhyde; la molécule intermédiaire instable est l'hydrate d'aldéhyde :

$$R{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}OH \xrightarrow{-H_2O} R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Les aldéhydes, comme les cétones, renferment le groupement $C=O$ appelé *groupement carbonyle.*

On peut considérer les aldéhydes comme des alcools déshydrogénés, d'où leur nom d'aldéhydes :

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{-H_2} R{-}CHO.$$

Dans la nomenclature officielle, les aldéhydes sont désignés par le nom de l'alcane correspondant suivi de la désinence *al.* La fonction aldéhyde étant obligatoirement fixée à l'extrémité d'une chaîne, il n'est pas nécessaire de préciser sa position.

Les méthodes de préparation des aldéhydes sont nombreuses : on peut citer l'oxydation contrôlée des alcools primaires, la réduction catalytique des chlorures d'acides en présence de palladium, le chauffage vers 450 °C en présence de thorine du mélange de l'acide correspondant et d'acide formique.

Mais le procédé industriel le plus important pour la synthèse des aldéhydes est la synthèse OXO (hydroformylation). Elle consiste à faire réagir sur une oléfine un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un sel de cobalt. Il se forme, suivant le sens de l'addition de l'hydrogène et du groupe formyle CHO, un aldéhyde à chaîne linéaire et un aldéhyde ramifié. Ainsi, avec le propylène à 100-160 °C et entre 200 et 300 bars, on forme le *butanal,* ou *n butyraldéhyde,* et l'*isobutanal,* ou *isobutyraldéhyde :*

$$CH_3{-}CH=CH_2+CO+H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$$
$$\rightarrow CH_3{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CHO$$

Propriétés physiques. Seul le premier terme, le *formol* (HCHO), est gazeux, les autres aldéhydes sont liquides et d'odeur piquante et désagréable, mais, lorsque leur masse moléculaire augmente, cette odeur devient progressivement agréable et rappelle celle de certains fruits.

Bien qu'ils ne puissent pas présenter comme les alcools un degré élevé d'association moléculaire par liaison hydrogène, les aldéhydes ont une température d'ébullition élevée par rapport aux alcanes de même masse moléculaire. Cette température est cependant inférieure à celle des alcools correspondants. L'augmentation des températures d'ébullition des aldéhydes par rapport à celles des alcanes est due à un certain degré d'association par attraction électrostatique entre dipôles, les molécules étant polarisées de la façon suivante : $R{-}\overset{+}{C}H=\overset{-}{O}$. La solubilité dans l'eau, importante pour les premiers termes, peut s'expliquer par des liaisons hydrogène entre les hydrates.

Propriétés chimiques. La présence du groupement $C=O$ qui draine les électrons de la liaison adjacente vers l'oxygène tend à créer sur le carbone en α du groupement carbonyle une charge positive qui explique la réactivité du carbone en α.

Enfin, les aldéhydes (comme les cétones) peuvent exister sous la *forme énolique* qui explique certaines de leurs réactions :

$$\underset{\textit{aldéhyde}}{R{-}CH_2{-}CHO} \rightleftharpoons \underset{\textit{énol}}{R{-}CH=CHOH.}$$

Les aldéhydes sont des composés extrêmement réactifs qui sont altérés par exposition prolongée à l'air et à la lumière. Grâce à leur groupe carbonyle $C=O$, ils donnent une grande variété de *réactions d'addition :* parmi celles-ci, on peut citer :

— l'*hydrogénation catalytique,* qui les transforme en alcools primaires :

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_2OH$$

— l'*addition d'eau,* qui conduit à un hydrate stable, dans des cas rares comme celui du chloral $CCl_3{-}CHO$:

$$CCl_3{-}CHO+H_2O \rightarrow CCl_3{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}OH$$

hydrate de chloral

— l'*addition du bisulfite de sodium,* qui conduit à un composé cristallisé permettant d'identifier l'aldéhyde ou de le purifier :

$$CH_3{-}CHO+NaHSO_3 \rightarrow CH_3{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}SO_3Na$$

combinaison bisulfitique

— l'*addition d'acide cyanhydrique,* qui conduit à une cyanhydrine utile en synthèse organique :

$$CH_3{-}CHO+HCN \rightarrow CH_3{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}CN$$

cyanhydrine

— enfin l'*addition d'alcool,* qui fournit un acétal :

$$CH_3{-}CHO+2CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\underset{H}{\overset{OCH_2{-}CH_3}{C}}{-}OCH_2{-}CH_3$$

acétal

Le groupement aldéhyde est facilement oxydable à l'air et conduit, par une oxydation radicalaire en chaîne, à un acide.

Une autre importante série de réactions des aldéhydes est celle dans laquelle l'oxygène du groupement carbonyle est substitué par d'autres groupes d'atomes. C'est

le cas de la réaction avec l'hydroxylamine qui fournit une oxime :

$$R—CHO + NH_2OH \rightarrow R—CH = NOH + H_2O$$

de l'hydrazine qui conduit à une hydrazone :

$$R—CHO + NH_2—NH_2 \rightarrow R—CH = N—NH_2 + H_2O$$

et de la semicarbazide ($NH_2CONHNH_2$) qui conduit à une semicarbazone. Ces composés cristallisés permettent d'identifier et de séparer les aldéhydes.

Enfin un autre type de réaction des aldéhydes est constitué par les *réactions de polymérisation*. Parmi celles-ci, la *condensation aldolique* fournit un aldéhyde-alcool (aldol) qui peut ensuite être déshydraté en aldéhyde crotonique. La formation directe d'aldéhyde crotonique est la *crotonisation :*

$$CH_3—CHO + CH_3—CHO \longrightarrow CH_3—\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}—CH_2—CHO$$

aldol

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3—CH = CH—CHO$$

aldéhyde crotonique

La *réaction de Tischtchenko* s'apparente à la précédente mais, la base minérale (soude ou potasse) étant remplacée par un alcoolate d'aluminium, on forme directement l'ester :

$$2R—CHO \rightarrow R—CH_2OCO—R.$$

Les aldéhydes peuvent en outre donner par polymérisation en milieu acide des trimères cycliques, les trioxanes.

L'**aldéhyde formique** ou **formol**, H—CHO, est le premier des aldéhydes. C'est un gaz que l'on a identifié dans les sécrétions des fourmis rouges (d'où son nom). On le fabrique industriellement par oxydation du méthanol à l'air sur des catalyseurs à l'argent, vers 600 °C. Il est commercialisé en solutions à 37 % dans l'eau :

$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow H—CHO + H_2O.$$

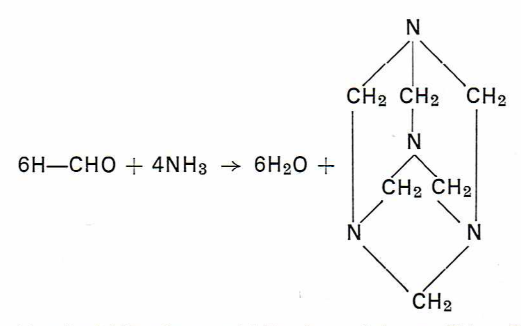
Dans l'eau, le formol existe sous forme d'hydrate non volatil, $HO—CH_2—OH$. Lorsque l'on concentre des solutions de formol, ce méthylène glycol réagit sur lui-même et donne un polycondensat : le *polyformaldéhyde*, $HO(CH_2O)_n H$.

Un autre polymère du formol est le *trioxane :*

$$3H—CHO \rightarrow \text{(cycle : } H_2C—O—CH_2—O—CH_2—O\text{)}$$

Les principales applications du formol sont la préparation de résines urée-formol, la désinfection et la fabrication de l'*hexaméthylènetétramine* ou *urotropine* utilisée notamment comme antiseptique urinaire :

$$6H—CHO + 4NH_3 \rightarrow 6H_2O +$$

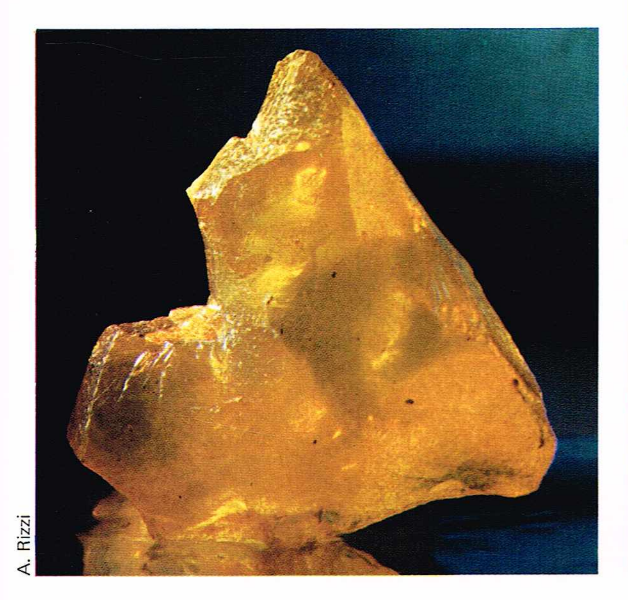


L'**acétaldéhyde** ou **aldéhyde acétique**, $CH_3—CHO$, a une grande importance industrielle et biologique. On peut l'obtenir par déshydrogénation ou oxydation partielle de l'alcool éthylique en phase vapeur ou par hydratation de l'acétylène en phase liquide en présence de mercure et d'acide sulfurique, enfin par oxydation de l'éthylène en phase liquide en présence de catalyseur au palladium.

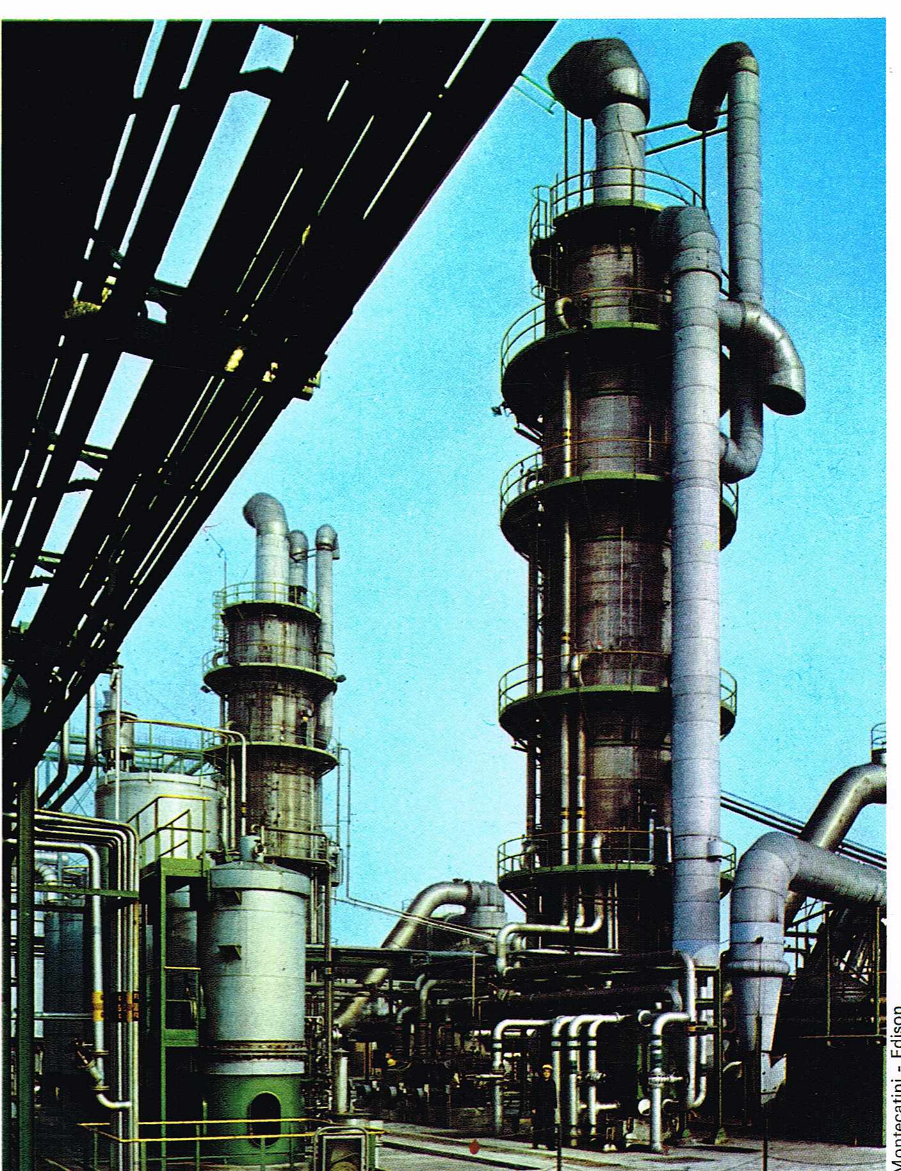
Il se polymérise facilement en donnant un trimère, le *paraldéhyde*, liquide utilisé comme soporifique, et un tétramère, le *métaldéhyde*, utilisé comme combustible solide, le méta, et comme produit pour lutter contre les limaces et les escargots. Le principal usage de l'acétaldéhyde est la synthèse de l'acide acétique.

L'action du chlore sur l'acétaldéhyde conduit au *trichloro-acétaldéhyde* ou *chloral :*

$$CH_3—CHO + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3—CHO + 3HCl.$$



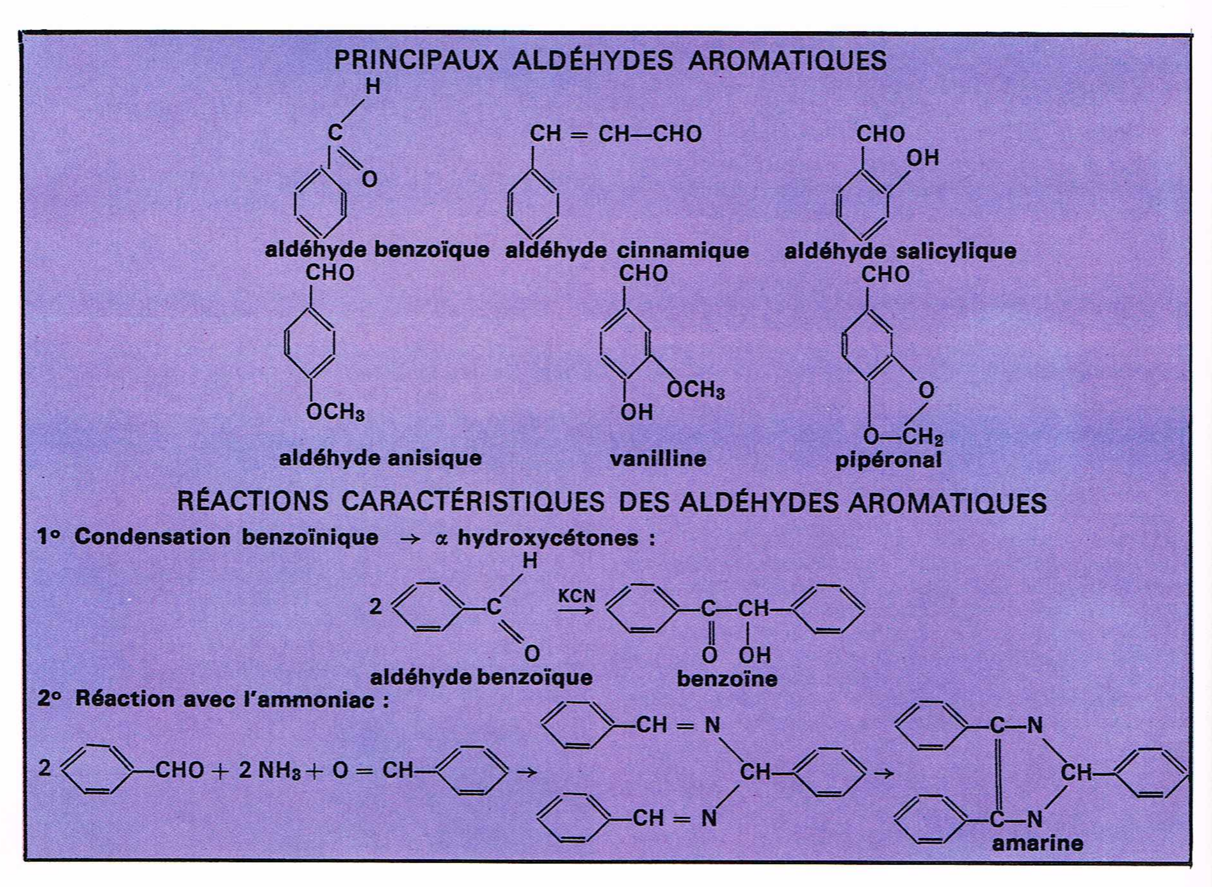
A. Rizzi



Montecatini - Edison

▼ ***A gauche, un échantillon de* novolaque, *produit résultant de la réaction entre le phénol et l'aldéhyde formique en milieu acide.***
***A droite, installations industrielles pour la production de* l'aldéhyde formique.**

▶ ***Tableau des*** **principaux aldéhydes aromatiques.**



C'est un des rares aldéhydes à donner un hydrate stable. Le chloral réagit sur le chlorobenzène en présence d'acide sulfurique pour former un important insecticide le *dichloro-diphényl-trichloroéthane* (D. D. T.) :

$$CCl_3\text{—}CHO + 2Cl\text{—}C_6H_5 \rightarrow Cl\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{\substack{|\\ CCl_3}}{CH}\text{—}C_6H_4\text{—}Cl + H_2O$$

Aldéhydes supérieurs

Parmi les aldéhydes supérieurs, les plus importants sont l'**aldéhyde caprylique,** $C_7H_{15}CHO$, et l'**aldéhyde pélargonique,** $C_8H_{17}CHO$, utilisés en parfumerie. Parmi les aldéhydes insaturés, on citera l'**acroléine :**

$$CH_2 = CH\text{—}CHO,$$

formée par déshydratation des graisses, le **citronellal,** $C_{10}H_{18}O$, et le **citral,** $C_{10}H_{16}O$, très utilisés en pharmacie.

Cétones

Les cétones, de formule générale R—CO—R′ dans laquelle R et R′ peuvent être identiques, ont des analogies chimiques avec les aldéhydes grâce à la présence dans la molécule du groupement carbonyle.

Dans la nomenclature officielle, on les désigne du nom de l'hydrocarbure ayant le même nombre d'atomes de carbone, suivi de la désinence *one*; on doit spécifier par un chiffre la position de la fonction dans la chaîne.

On peut préparer les cétones par oxydation des alcools secondaires :

$$CH_3\text{—}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}\text{—}CH_3 \xrightarrow{1/2O_2} CH_3\text{—}\underset{\substack{\|\\ O}}{C}\text{—}CH_3 + H_2O.$$

On peut aussi les fabriquer par distillation sèche des sels de calcium d'acides carboxyliques :

$$(R\text{—}COO)_2\,Ca \rightarrow R\text{—}CO\text{—}R + CaCO_3,$$

par réaction des chlorures d'acides ou des nitriles avec les réactifs de Grignard, par condensation des esters d'acides carboxyliques contenant un groupe méthylénique, ou méthylique activé, en présence d'alcoolate de sodium, etc. Enfin, dans certaines conditions, les oléfines réagissent sur l'oxyde de carbone et l'hydrogène en donnant une cétone :

$$2CH_3\text{—}CH = CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[300\,°C]{150\text{ atm}} \begin{matrix} CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C = O \\ \qquad\qquad\quad \diagup \\ CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

Propriétés physiques. Les cétones inférieures sont liquides et les termes supérieurs solides. Leur solubilité dans l'eau diminue avec l'augmentation de leur masse moléculaire.

Propriétés chimiques. Beaucoup de leurs réactions chimiques sont semblables à celles des aldéhydes mais, en général, les cétones sont moins réactives. Par réduction des cétones, on obtient des alcools secondaires. Par réduction plus douce en présence de magnésium amalgamé, il se forme un *pinacol* (alcool bifonctionnel dont les deux fonctions sont portées sur deux carbones voisins). Par exemple, avec l'acétone, on a :

$$2CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C\text{—}OH \\ \diagup \;| \\ CH_3 \;| \\ CH_3 \;| \\ \diagdown \\ C\text{—}OH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$$

En présence d'acide sulfurique, le pinacol se transforme en *diméthyl-3,3 butanone-2 :* c'est la *transposition pinacolique.*

Le bisulfite de sodium, l'acide cyanhydrique, les esters de l'acide orthoformique et les thioalcools donnent avec les cétones des réactions analogues à celles des aldéhydes. Les cétones réagissent aussi avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semicarbazide. L'ammoniac avec les cétones donne des *cétimines.*

A la différence des aldéhydes, les cétones n'ont pas la propriété de se polymériser.

▶ ***Page ci-contre, schéma des différentes*** **préparations des cétones aromatiques.**

L'**acétone**, $CH_3—CO—CH_3$, est la cétone la plus simple et aussi la plus importante. On l'obtenait autrefois par distillation sèche du bois. Actuellement, on la produit par déshydrogénation de l'alcool isopropylique ou par oxydation du même alcool avec coproduction d'eau oxygénée :

$$CH_3—CHOH—CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2O_2.$$

On la fabrique aussi, industriellement, en même temps que le phénol par oxydation de l'isodropylbenzène ou cumène.

C'est un liquide limpide, incolore, d'odeur agréable mais très tenace, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. On l'utilise surtout comme solvant et comme produit de départ de nombreuses synthèses organiques.

La **méthyléthylcétone** ou **butanone-2**, de formule $CH_3—CO—CH_2—CH_3$, est souvent désignée par le sigle **M. E. K.** On l'obtient par déshydrogénation de l'alcool butylique secondaire et par oxydation du butane. C'est un solvant industriel.

La **cyclohexanone** est fabriquée industriellement par oxydation du cyclohexane. Transformée ensuite en oxime par action de l'hydroxylamine, puis en caprolactame par transposition de Beckmann, elle conduit finalement au Nylon-6 :

cyclohexane → *cyclohexanone* →

oxime → *caprolactame* → *Nylon*-6

La **muscone** extraite des sécrétions du rat musqué et la **civettone** extraite de la civette ou chat africain sont des cétones macrocycliques ayant respectivement 15 et 17 atomes de carbone dans leur cycle.

La **cyclopentadécanone**, connue sous le nom d'**exaltone**, est utilisée en parfumerie :

muscone *civettone* *cyclopentadécanone*

On trouve encore des cétones supérieures dans les matières grasses rancies et dans certains fromages. Elles résultent de la décomposition bactérienne des graisses.

Acides carboxyliques (ou organiques)

Si l'on substitue tous les hydrogènes d'un carbone primaire par des groupements hydroxyles, on obtient un composé très instable qui tend à éliminer une molécule d'eau :

$$R—C(OH)_2—OH \xrightarrow{-H_2O} R—C(=O)—OH$$

Le résultat de cette déshydratation est un groupe carboxyle caractéristique des acides organiques (—COOH). Si l'on considère l'acide comme dérivant de la molécule d'eau, le groupe qui a substitué l'hydrogène est le radical acyle R—C = O.

PRÉPARATION DES CÉTONES AROMATIQUES

1° Distillation sèche des sels de calcium de deux acides organiques :

$$(C_6H_5—COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca \rightarrow 2\ C_6H_5—CO—CH_3 + 2\ CaCO_3$$

benzoate de calcium *acétate de calcium* *acétophénone*

2° Action d'un chlorure d'acide sur un composé de Grignard :

$$C_6H_5—MgCl + C_6H_5—CO—Cl \rightarrow C_6H_5—CO—C_6H_5 + MgCl_2$$

chlorure de phényl magnésium *chlorure d'acide de l'acide benzoïque* *benzophénone*

3° Réaction de Friedel et Crafts :

$$CH_3—C_6H_4—H + Cl—CO—C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3/BF_3} CH_3—C_6H_4—CO—C_6H_5 + HCl$$

toluène *méthylbenzophénone*

4° Synthèse de Houben-Hoesch à partir des polyphénols :

$$C_6H_3(OH)_3 + NC—C_6H_5 \xrightarrow{HCL\ (gaz\ sec)} (HO)_3C_6H_2—C(=NH.HCl)—C_6H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

phloroglucine *benzonitrile* *chlorhydrate de l'imine de la phlorobenzophénone*

$$\xrightarrow{H_2O} (HO)_3C_6H_2—CO—C_6H_5 + NH_4Cl$$

trihydroxybenzophénone

TRANSPOSITION DE BECKMANN

$$(C_6H_5)_2C = O + NH_2OH \rightarrow (C_6H_5)_2C = N—OH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5—C(OH) = N—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—CO—NH—C_6H_5$$

PRÉPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

1° Addition d'anhydride carbonique aux réactifs de Grignard :

$$CH_3{-}MgCl + CO_2 \rightarrow CH_3{-}C{\Large(}^{\textstyle O}_{OMgCl}{\Large)} \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C{\Large(}^{\textstyle O}_{OH}{\Large)} + MgCl(OH)$$

2° Addition d'oxyde de carbone à une oléfine ou un alcool :

$$CH_2 = CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

$$CH_3{-}CH_2OH + CO \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

3° Oxydation partielle des paraffines :

$$\underset{\textit{propane}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{O_2} \begin{cases} HCOOH + 3\,H_2O + 2\,CO_2 & \textit{acide formique} \\ CH_3{-}COOH + 2\,H_2O + CO_2 & \textit{acide acétique} \\ CH_3{-}CH_2{-}COOH + H_2O & \textit{acide propionique} \end{cases}$$

4° Saponification des graisses naturelles :

$$\begin{matrix} CH_2{-}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH{-}OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2{-}OCOC_{17}H_{35} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \\ \textit{glycérine} \end{matrix} + \underset{\textit{acide stéarique}}{3\,C_{17}H_{35}{-}COOH}$$

5° Oxydation des alcools primaires ou des aldéhydes :

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3{-}COOH$$

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3{-}COOH$$

6° Hydrolyse des nitriles :

$$CH_3Cl + KCN \rightarrow CH_3{-}CN + KCl$$

$$CH_3{-}CN \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C{\Large(}^{\textstyle O}_{NH_2}{\Large)} \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C{\Large(}^{\textstyle O}_{ONH_4}{\Large)} \xrightarrow{HCl} CH_3{-}COOH + NH_4Cl$$

▲ *Schéma des différentes* **préparations des acides carboxyliques.**

La nomenclature officielle voudrait que les acides fussent désignés par le nom de l'hydrocarbure saturé correspondant suivi de la désinence *oïque*. Par exemple, l'acide acétique $CH_3{-}COOH$ devrait s'appeler l'**acide éthanoïque**; on l'appelle encore l'**acide méthane carboxylique.**

Les modes de synthèse des acides sont nombreux. On citera l'oxydation des alcools primaires et des aldéhydes, l'hydrolyse des nitriles, la saponification des graisses naturelles, l'addition d'anhydride carbonique aux réactifs de Grignard, la synthèse malonique, la synthèse par l'acétoacétate d'éthyle et la carbonylation des oléfines et des alcools. L'oxydation ménagée des paraffines fournit un mélange d'acides plus ou moins complexe suivant la nature de la paraffine.

Propriétés physiques. Les termes inférieurs sont des liquides mobiles, les termes moyens des liquides huileux, et les supérieurs des solides. Ces derniers sont peu volatils et sans odeur; par contre, les termes moyens ont une odeur désagréable de rance. La solubilité dans l'eau décroît avec la masse moléculaire pour disparaître totalement pour les acides supérieurs. La température de fusion augmente avec la masse moléculaire. Les acides à nombre pair d'atomes de carbone fondent à une température supérieure à la température de fusion des acides de nombre impair d'atomes de carbone, suivant immédiatement dans la série. Les températures d'ébullition des acides sont encore plus « anormalement » élevées que celles des alcools, en raison de leur possibilité de s'associer sous forme de dimères par des liaisons hydrogène :

$$R{-}C{\Large(}^{\textstyle \ddot{O} : H{-}O}_{\textstyle O{-}H : \ddot{O}}{\Large)}C{-}R$$

Propriétés chimiques. Les acides aliphatiques sont dissociés en solution, et l'hydrogène du groupement carboxylique est substituable par un métal. Ce ne sont généralement pas des acides forts (les plus dissociés sont l'acide trichloracétique, l'acide formique et l'acide acétique), leurs sels avec des bases fortes subissent donc une hydrolyse et ont une réaction alcaline.

Les principales réactions des acides carboxyliques sont : leur réduction en aldéhydes et en alcools, la formation d'anhydride d'acide par élimination d'eau entre deux molécules d'acide au moyen d'un déshydratant énergique,

$$2R{-}COOH \xrightarrow{P_2O_5} (R{-}CO)_2\,O + H_2O$$

la formation de chlorures d'acides $R{-}COCl$, la réaction avec les alcools qui donne des esters $R{-}COOR'$, la formation d'amides ($R{-}CO{-}NR'{-}R''$) par chauffage du sel d'ammonium de l'acide ou par réaction d'un chlorure d'acide ou d'un ester avec l'ammoniac ou une amine. Citons encore la décarboxylation en hydrocarbure, RH, souvent obtenue en fondant le sel de l'acide avec une base, enfin la formation de cétones par distillation sèche des sels métalliques. Les réactions biochimiques des acides, en particulier les oxydations catalysées par les enzymes, portent sur le carbone en β de la fonction acide.

L'**acide formique,** $H{-}COOH$, est le premier terme de la série, on l'obtient par réaction de l'oxyde de carbone sur la soude :

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$
$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$$

L'acide formique anhydre est un liquide limpide, incolore, d'odeur piquante; il est caustique et provoque des brûlures sur la peau. C'est le plus fort des acides aliphatiques, et il présente des réactions particulières par rapport aux autres membres de la série, car il présente dans sa molécule le groupe aldéhyde :

$$H{-}\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{C}{-}OH$$

pour cette raison, il a un caractère réducteur; il a aussi des propriétés antiseptiques. On peut le déshydrogéner et le déshydrater à chaud :

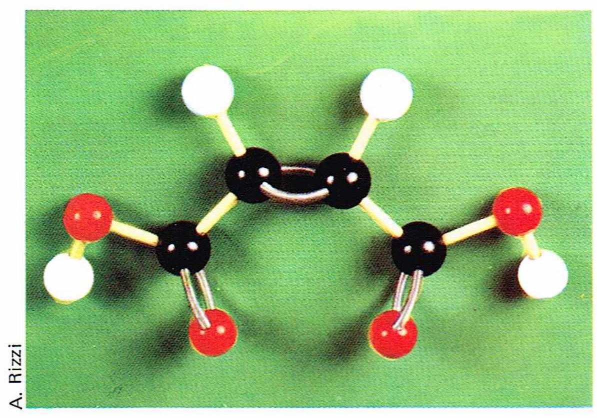
$$H{-}COOH \rightarrow H_2 + CO_2$$
$$H{-}COOH \rightarrow H_2O + CO.$$

Par chauffage de ses sels, excepté le sel de zinc, il donne des oxalates à partir desquels est isolé l'acide oxalique.

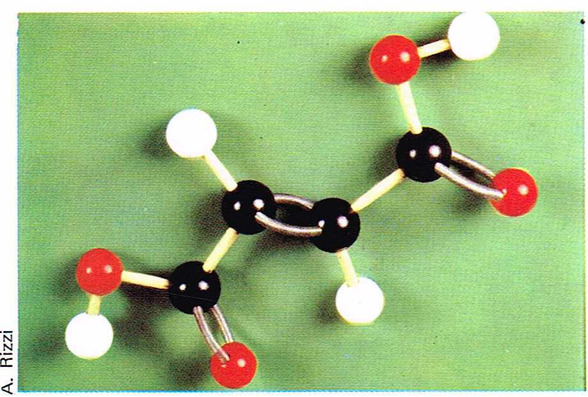
$$2H{-}COONa \rightarrow H_2 + \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

Les principaux usages de l'acide formique sont la teinture des textiles et le tannage des cuirs.

L'**acide acétique,** $CH_3{-}COOH$, est le plus important des acides organiques. Il peut être obtenu à partir de sources non fossiles de carbone, soit par distillation sèche du bois, soit par fermentation de jus de fruits (vinaigre). Industriellement, on le fabrique par oxydation de l'acétal-



A. Rizzi



A. Rizzi



P. Castano

▲ *A gauche, en haut, modèle de la molécule* **d'acide maléique;** *en bas, modèle de la molécule* **d'acide fumarique,** *isomère de structure du précédent (en noir, le carbone; en blanc, l'hydrogène; en rouge, l'oxygène).* *A droite, lame mince de cristaux d'acide* **stéarique,** *photographiés en lumière polarisée; c'est un acide abondant dans les graisses naturelles.*

déhyde, en présence d'acétate de manganèse, ou par oxydation du butane en phase liquide, en même temps qu'il se forme dans ce dernier cas de la méthyléthylcétone.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3—CO—CH_2—CH_3 + H_2O$$

$$2CH_3—CO—CH_2—CH_3 + 3O_2 \rightarrow 4CH_3—COOH$$

Enfin, une méthode récente permet de fabriquer industriellement l'acide acétique par carbonylation du méthanol en présence de complexes du rhodium :

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3—COOH$$

L'acide acétique est un liquide incolore, d'odeur piquante. Lorsqu'il est anhydre, il cristallise à 16,7 °C en donnant des cristaux semblables à de la glace (acide acétique glacial). Ses molécules sont fortement associées à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Les utilisations de l'acide acétique sont nombreuses : il sert à la préparation de l'anhydride acétique, à la synthèse d'esters divers (acétates) utilisés comme solvants, dans la production de l'acétate de vinyle, de l'acétate de cellulose, etc.

Acides supérieurs saturés

L'**acide propionique,** $CH_3—CH_2—COOH$, et l'**acide butyrique,** $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$, sont obtenus par oxydation des alcools ou aldéhydes correspondants, ou par fermentation. On les utilise dans les acétopropionates et acétobutyrates de cellulose. Les acides supérieurs à chaîne linéaire sont importants dans les substances naturelles, car ils entrent dans la composition des huiles végétales et des graisses animales et végétales, sous forme d'esters de la glycérine.

Les acides naturels ont pratiquement toujours un nombre pair d'atomes de carbone. Parmi ceux-ci, l'**acide palmitique** $C_{15}H_{31}COOH$ et l'**acide stéarique,** $C_{17}H_{35}COOH$, sont importants pour leur abondance dans les graisses naturelles.

Acides insaturés

Certains de ces acides se trouvent en quantités importantes dans les composés naturels. Nombreuses sont les réactions pour les obtenir.

Le premier terme est l'**acide acrylique**

$$CH_2 = CH—COOH$$

que l'on obtient par oxydation de l'acroléine en présence d'oxyde d'argent :

$$CH_2 = CH—CHO \xrightarrow{Ag_2O} CH_2 = CH—COOH$$

L'**acide méthacrylique,** $CH_2 = C(CH_3)—COOH$, surtout intéressant par son ester méthylique dont la polymérisation fournit le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas), peut être obtenu à partir d'acétone et d'acide cyanhydrique. La cyanhydrine transformée en méthacrylamide par l'acide sulfurique est ensuite convertie en ester par action de l'alcool méthylique. On peut aussi traiter l'isobutène par le peroxyde d'azote et l'acide nitrique, l'acide α hydroxyisobutyrique étant ensuite transformé en méthacrylate.

Les **acides maléique** et **fumarique** peuvent être obtenus par oxydation des butènes. L'acide maléique, étant cis, peut donner facilement un anhydride, l'anhydride maléique, qui peut aussi être obtenu à partir du benzène.

$$CH_3—CH = CH—CH_3 \xrightarrow{+3O_2} \begin{array}{c} H—C—COOH \\ \| \\ H—C—COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} HOOC—C—H \\ \| \\ H—C—COOH \end{array}$$

acide maléique *acide fumarique*

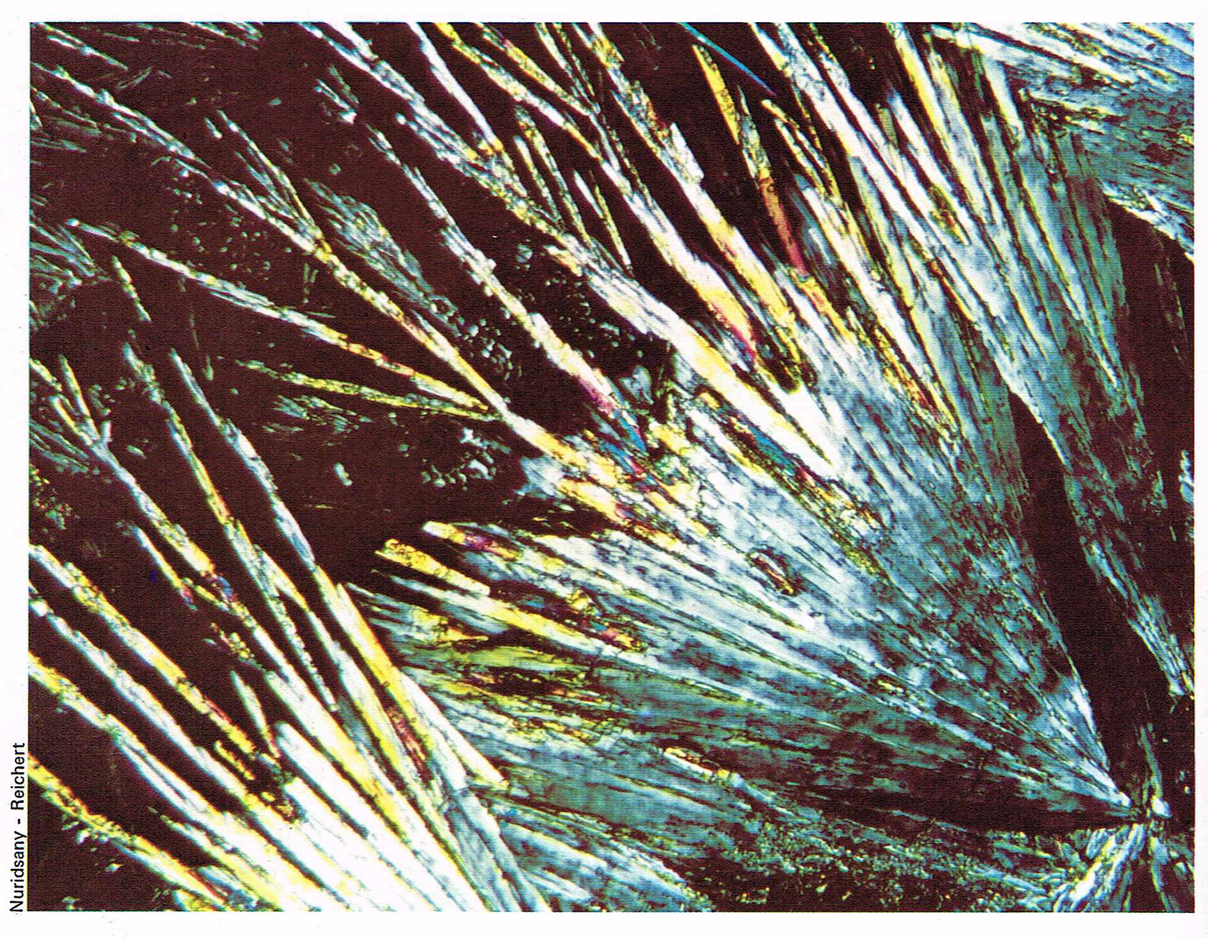
$$\bigcirc + 9/2O_2 \rightarrow \begin{array}{c} H—C—C(=O) \\ \| \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad O \\ \| \quad\quad \diagup \\ H—C—C(=O) \end{array} + 2H_2O + 2CO_2$$

anhydride maléique

Le principal débouché de l'anhydride maléique est la fabrication de résines polyesters.

Parmi les acides insaturés à longue chaîne, l'**acide oléique** : $CH_3—(CH_2)_7—CH = CH—(CH_2)_7—COOH$, est un acide naturel important; il est liquide au-dessous de 16 °C; c'est l'isomère cis; l'isomère trans, appelé **acide élaïdique,** fond à 44 °C. L'acide oléique se trouve dans de nombreuses graisses sous forme d'esters et a une grande importance pratique.

▶ *Microcristaux d'***acide acétylsalicylique,** *ou aspirine, observés au microscope en lumière polarisée.*



Nuridsany - Reichert

Parmi les acides gras ayant plusieurs doubles liaisons dans leur molécule, on citera l'**acide linoléique** ayant 18 atomes de carbone et deux doubles liaisons, et l'**acide linolénique** à 18 atomes de carbone et trois doubles liaisons. Ces acides confèrent aux huiles qui les contiennent des propriétés siccatives.

Diacides

L'**acide oxalique,** HOOC—COOH, existe sous forme de sel acide de potassium dans différentes plantes, et en particulier dans l'oseille (sel d'oseille). Il est utilisé pour le dérouillage des métaux, le nettoyage et le blanchiment du bois.

Parmi les autres diacides représentés par la formule générale $HOOC—(CH_2)_n—COOH$, certains ont une grande importance dans la fabrication de matières plastiques et de fibres. L'**acide malonique** ($n = 1$) se décarboxyle par chauffage et produit de l'acide acétique. L'**acide succinique** ($n = 2$) et l'**acide glutarique** ($n = 3$) se transforment par chauffage en anhydrides cycliques. L'**acide adipique** ($n = 4$) est obtenu par oxydation du cyclohexane et entre, avec l'hexaméthylènediamine, dans la fabrication du Nylon 66.

Parmi les diacides aromatiques, l'**acide orthophtalique** qui donne facilement un anhydride, l'anhydride phtalique, peut être préparé par oxydation à l'air de l'orthoxylène ou du naphtalène en présence de V_2O_5 vers 350 °C. Il sert à la fabrication d'esters (phtalates d'octyle, d'éthyl hexyle, etc.) utilisés comme plastifiants, et pour la fabrication de résines alkyde et polyester, ainsi que dans diverses synthèses organiques. L'**anhydride phtalique** peut être décarboxylé catalytiquement au-dessus de 200 °C en acide benzoïque :

$$C_6H_4(CO)_2O + H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + CO_2$$

anhydride phtalique — *acide benzoïque*

L'**acide téréphtalique** $C_6H_4(COOH)_2$ peut être obtenu par hydrolyse de son ester, le téréphtalate de méthyle; celui-ci est obtenu par oxydation du paraxylène à l'air en présence de sels de cobalt vers 200 °C. On opère en deux étapes : on forme d'abord l'acide paratoluique qui est estérifié par le méthanol, et l'on oxyde ensuite le second groupe méthyle :

$$C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow CH_3—C_6H_4—COOH \rightarrow CH_3—C_6H_4—COOCH_3 \rightarrow HOOC—C_6H_4—COOCH_3 \rightarrow C_6H_4(COOCH_3)_2$$

Le téréphtalate de méthyle $C_6H_4(COOCH_3)_2$ est utilisé dans la synthèse de fibres polyesters (Tergal).

Autres acides

L'**acide salicylique** est un acide phénol utilisé, ainsi que les sels de sodium, comme antiseptique :

(noyau benzénique portant COOH et OH)

L'**acide acétylsalicylique** est l'aspirine, utilisée comme analgésique :

(noyau benzénique portant COOH et $OCOCH_3$)

L'**acide citrique,** l'**acide tartrique** et l'**acide gluconique** sont des agents « séquestrants ». Les **acides abiétiques** sont les constituants essentiels de la résine de pin. Les **acides naphténiques** proviennent du raffinage de pétrole brut et sont des mélanges d'acides cyclopentane carboxylique et cyclohexane carboxylique :

(cyclopentane–COOH) + (cyclohexane–COOH) + (R–cyclohexane–COOH) etc.

On les utilise lorsque l'on cherche un acide organique bon marché.

Anhydrides d'acides

A l'exception de l'acide formique, qui, en se déshydratant, donne de l'oxyde de carbone, les acides carboxyliques forment des anhydrides par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides :

$$2R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

Lorsque deux fonctions acides sont portées par une même molécule, il se forme un anhydride cyclique.

L'**anhydride acétique** se prépare à partir de l'acide acétique en passant par le cétène :

$$CH_3-COOH \xrightarrow[600\ ^\circ C]{} \underset{\textit{cétène}}{CH_2 = C = O} + H_2O$$

$$CH_2 = C = O + CH_3-COOH \rightarrow \underset{\textit{anhydride acétique}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3}$$

C'est un agent puissant d'estérification des alcools en acétates.

Peracides et peroxydes d'acyle

Par action de l'eau oxygénée sur un acide carboxylique en présence d'un acide minéral, il se forme un *peroxyacide* encore appelé *peracide :*

$$CH_3-COOH + H_2O_2 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} \underset{\textit{acide peracétique}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OH} + H_2O$$

Ces composés sont utilisés en synthèse organique pour préparer des époxydes à partir d'oléfines.

Les *peroxydes d'acyle* sont obtenus par réaction d'un anhydride d'acide ou d'un chlorure d'acide sur une solution alcaline d'eau oxygénée, par exemple :

$$2C_6H_5COCl + Na_2O_2 \rightarrow$$

$$\underset{\textit{peroxyde de benzoyle}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5} + 2NaCl$$

Les **peroxydes d'acétyle** et de **benzoyle** sont utilisés comme initiateurs de polymérisations. Ce sont des composés devant être manipulés avec précaution, car ils sont explosifs.

Esters

Le remplacement de l'hydrogène de la fonction acide par un groupe alkyle conduit à un ester : $R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OR'\end{matrix}$

On prépare les esters par action d'un alcool sur un acide :

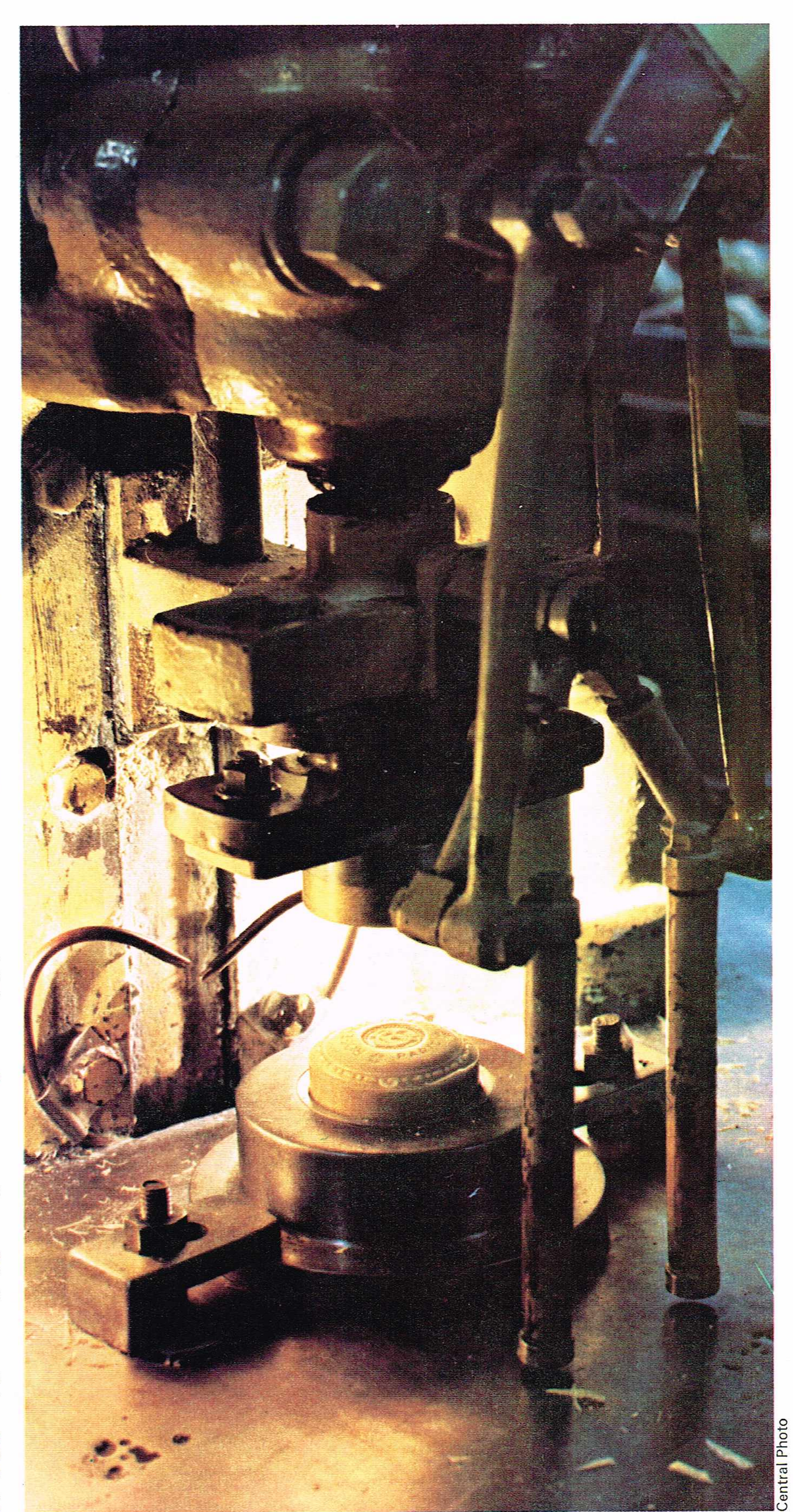
$$R-COOH + R'OH \rightleftharpoons R-COOR' + H_2O.$$

Cette réaction équilibrée s'appelle l'*estérification ;* elle est limitée par la réaction inverse d'*hydrolyse* de l'ester formé. Pour rendre complète la formation d'ester, on remplace l'acide par son anhydride :

$$(R-CO)_2\,O + R'OH \rightarrow R-COOR' + R-COOH.$$

On nomme les esters du nom de l'acide correspondant ; ainsi, le produit d'estérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique est l'**acétate d'éthyle.**

Les esters, volatils, ont souvent une odeur fruitée agréable. Ce sont des composés hydrolysables en présence d'acides ou de bases. En présence de base, l'hydrolyse est appelée *saponification*. Contrairement à l'hydrolyse, la saponification est complète ; elle est utilisée pour le dosage quantitatif des esters (indice de saponification). Le terme de saponification provient du procédé de fabrication des savons par hydrolyse, en présence de soude, des corps gras (glycérides) qui sont des esters de la glycérine avec les acides gras :



Central Photo

▲ *En présence de base, l'hydrolyse est appelée* **saponification** *; ce terme provient du procédé de fabrication des savons par hydrolyse des glycérides, en présence de soude. Ici, opération de frappage d'une savonnette.*

$$\begin{array}{lll} CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}R & & CH_2OH \\ | & & | \\ CH\text{—}O\text{—}CO\text{—}R + 3NaOH & \rightarrow & CHOH + 3\,RCOONa \\ | & & | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}R & & CH_2OH \end{array}$$

glycéride + *soude* → *glycérine* + *savon*

Les **glycérides** se trouvent dans les graisses, les huiles animales et végétales. Elles sont très variées, en fonction de la nature de l'acide (palmitique, stéarique, oléique). Les graisses naturelles solides renferment essentiellement des glycérides des acides palmitique et stéarique, alors que les graisses liquides sont constituées par des glycérides de l'acide oléique. Il existe des glycérides mixtes dans lesquelles les trois molécules d'acides sont différentes. Dans ce cas, la glycéride est optiquement active.

Les graisses animales et végétales solides sont utilisées pour la production de la stéarine, de la margarine et des savons.

Parmi les esters les plus importants, les **acétates d'éthyle, de butyle, d'amyle** sont des solvants, les **phtalates de butyle, d'octyle** des plastifiants, et beaucoup de résines et de matières plastiques sont des esters **(polyacétate de vinyle, acétate de cellulose,** etc.).

Les composés azotés

Amines

On peut considérer les amines comme résultant du remplacement de un, deux ou trois hydrogènes de l'ammoniac NH_3 par des radicaux alkyle. On distingue ainsi les amines primaires des amines secondaires et tertiaires :

$$NH_3 \rightarrow R\text{—}NH_2 \rightarrow R\text{—}NH\text{—}R' \rightarrow R\text{—}\underset{|}{\overset{R''}{N}}\text{—}R'$$

ammoniac — *amine primaire* — *amine secondaire* — *amine tertiaire*

Dans les amines, la dénomination primaire, secondaire, tertiaire se rapporte au degré de substitution de l'azote, alors que, dans les alcools, il s'agissait de la nature de l'atome de carbone porteur de l'hydroxyle. Le groupement NH_2 est appelé *groupe amino.* La nomenclature officielle préconise de faire précéder le nom de la chaîne principale du préfixe *amino :*

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

amino-3 *hexane*

Dans le cas des amines secondaires et tertiaires, on fait précéder le terme amino du nom des chaînes les plus courtes :

$$CH_3\text{—}\underset{N(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

diméthylamino-2 *butane*

Parfois enfin, on fait précéder de la lettre N le nom des groupes fixés à la fonction amine :

$$C_6H_5\text{—}N(CH_3)_2$$

N, diméthylaniline

Les méthodes de préparation des amines sont très nombreuses. Une des méthodes industriellement les plus importantes consiste à faire réagir l'ammoniac sur un halogénure d'alkyle :

$$RX + NH_3 \rightarrow [RNH_3]^+ X^-.$$

Il se forme d'abord un sel d'alkyl-ammonium qui réagit sur l'ammoniac en excès :

$$RNH_3X + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4X$$

mais l'amine formée peut à son tour réagir sur le dérivé halogéné : il se forme alors une amine secondaire, puis une amine tertiaire :

$$RNH_2 + RX \rightarrow R_2NH_2X$$
$$R_2NH_2X + NH_3 \rightleftharpoons R_2NH + NH_4X$$

et :

$$R_2NH + RX \rightarrow R_3NHX$$
$$R_3NHX + NH_3 \rightleftharpoons R_3N + NH_4X$$

finalement, l'amine tertiaire peut réagir sur l'halogénure d'alkyle et fournir un sel d'ammonium quaternaire :

$$R_3N + RX \rightarrow R_4NX.$$

Il est difficile de préparer par cette méthode des amines aromatiques. Dans ce cas, on peut passer par le dérivé nitré obtenu par action de l'acide nitrique sur l'hydrocarbure, et l'on réduit ensuite le dérivé nitré. C'est ainsi que l'on synthétise l'aniline :

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[3H_2]{} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

On peut aussi préparer les amines par passage d'ammoniac et de vapeurs d'alcool sur de la thorine à 360 °C. Parmi les autres modes de synthèse des amines, on peut citer : l'hydrolyse alcaline des isocyanates ; l'action d'un halogénure d'alkyle sur la phtalimide potassique suivie d'une hydrolyse alcaline (synthèse de Gabriel) ; la réduction des nitriles (qui donne des amines primaires et secondaires) ; la réaction d'Hofmann qui consiste à faire réagir l'hypobromite de sodium sur un amide ; la réaction de Curtius qui consiste à décomposer l'azide formée à partir d'un chlorure d'acide ; la décomposition de l'azide (composé dérivé de l'acide azothydrique HN_3 par substitution d'un radical à l'hydrogène), ou de l'amide, par

▼ *Schéma des diverses* **préparations des amines.**

PRÉPARATIONS DES AMINES

1° Méthode d'Hofmann (alkylation de l'ammoniac) :

$$R\text{—}CH_2Cl + NH_3 \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + HCl$$

2° Hydratation des isocyanates :

$$R\text{—}CH_2\text{—}N = C = O + H_2O \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + CO_2$$

3° Réduction des dérivés nitrés :

$$R\text{—}CH_2\text{—}NO_2 + 3\,H_2 \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + 2\,H_2O$$

4° Méthode de Gabriel à la phtalimide potassique :

$$2\,H_2O + C_6H_4(CO)_2NK + R\text{—}CH_2I \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + C_6H_4(COOH)_2 + KI$$

acide phtalique

5° Réduction des nitriles :

$$R\text{—}CH_2\text{—}C \equiv N + 2\,H_2 \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH_2$$

6° Réaction d'Hofmann à partir des acides :

$$R\text{—}CH_2\text{—}COOH \xrightarrow{NH_3} R\text{—}CH_2\text{—}COONH_4 \xrightarrow{-H_2O}$$
$$R\text{—}CH_2\text{—}CONH_2 \xrightarrow{Br_2 + KOH} R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + CO_2$$

7° Réaction de Curtius à partir des acides :

$$R\text{—}CH_2\text{—}COOH \xrightarrow{PCl_3} R\text{—}CH_2\text{—}COCl \xrightarrow{NaN_3}$$
$$R\text{—}CH_2\text{—}CON_3 \xrightarrow{H_2O} R\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + CO_2 + N_2$$

8° Réduction des amides et des azides :

$$R\text{—}CH_2\text{—}CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH_2$$
$$R\text{—}CH_2\text{—}CON_3 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH_2$$

9° Réaction de Leuckart :

$$CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3 + HCOONH_4 \rightarrow CH_3\text{—}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3 + CO_2 + H_2O$$

◀ *Schéma des diverses* **préparations des amines aromatiques.**

PRÉPARATIONS DES AMINES AROMATIQUES

1° Réduction des dérivés nitrés :

a) pH < 7

$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow{Sn,\ HCl} C_6H_5{-}NO \xrightarrow{Sn,\ HCl} C_6H_5{-}NHOH \xrightarrow{Sn,\ HCl} C_6H_5{-}NH_2$

nitrobenzène — *nitrosobenzène* — *phénylhydroxylamine* — *aniline*

b) pH = 7

$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow[Zn,\ H_2O]{Na_2S \text{ à froid}} C_6H_5{-}NO \xrightarrow[Zn,\ H_2O]{Na_2S \text{ à froid}} C_6H_5{-}NHOH$

$C_6H_5{-}NO + C_6H_5{-}NHOH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5{-}N = N(\rightarrow O){-}C_6H_5$

composé oxydiazoïque

$C_6H_5{-}N = N(\rightarrow O){-}C_6H_5 \xrightarrow{Na_2S \text{ à chaud}} C_6H_5{-}NH{-}HN{-}C_6H_5 \xrightarrow{Na_2S \text{ à chaud}} 2\ C_6H_5{-}NH_2$

hydrazobenzène — *aniline*

2° A partir des halogénures « activés » :

$C_6H_4(NO_2){-}Cl + 2\ NH_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2){-}NH_2 + NH_4Cl$

nitraniline

3° A partir des halogénures :

$C_6H_5{-}Cl + 2\ NH_3 \xrightarrow{H^{tes} \text{ pression et température}} C_6H_5{-}NH_2 + NH_4Cl$

4° A partir des phénols :

$C_6H_5{-}OH \xrightarrow{ZnCl_2 + NH_3} C_6H_5{-}NH_2$

5° A partir des acides carboxyliques :

$C_6H_5{-}COOH \xrightarrow{NH_3} C_6H_5{-}CONH_2 \xrightarrow{NaOH,\ Br_2} C_6H_5{-}NH_2 + CO_2$

acide benzoïque — *amide benzoïque* — *aniline*

l'hydrure de lithium aluminium, conduisant aussi à l'amine; enfin, la réaction à chaud des cétones avec le formiate d'ammonium (réaction de Leuckart).

Propriétés physiques. Les premiers termes sont gazeux, puis liquides, et les termes supérieurs solides. La solubilité dans l'eau décroît avec la masse moléculaire.

Les amines primaires et secondaires peuvent former des associations moléculaires par liaisons hydrogène, mais à un degré beaucoup plus faible que les alcools. Cela explique que leurs points d'ébullition soient inférieurs à ceux des alcools, en restant supérieurs à ceux des hydrocarbures de même masse moléculaire. Par contre, les amines tertiaires, non associées, ont un point d'ébullition voisin de celui de l'hydrocarbure.

Propriétés chimiques. Les amines, comme l'ammoniac, sont des bases. Elles se combinent au proton pour donner un cation ammonium ou alkyl ammonium :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$CH_3{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3{-}NH_3^+ + OH^-.$$

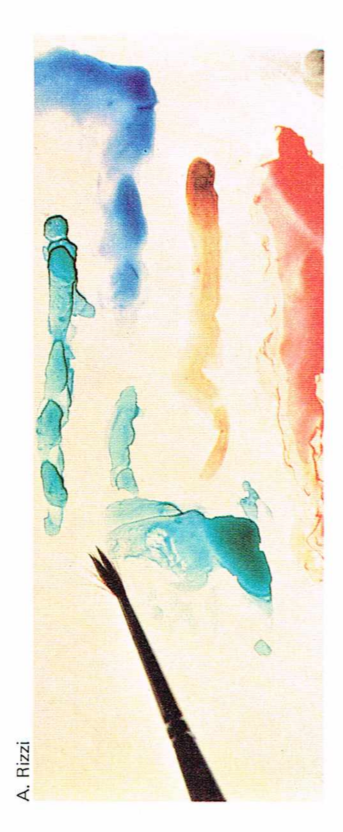
Les amines aliphatiques sont plus fortes que l'ammoniac. La propriété basique des amines est utilisée pour neutraliser certains milieux acides. Les sels d'ammonium quaternaires, tel $[R_4N]^+ Cl^-$, sont formés par action d'un halogénure d'alkyle comme R—Cl, sur une amine tertiaire.

Les amines primaires, secondaires et tertiaires peuvent être différenciées les unes des autres par leur action sur l'acide nitreux. Les amines primaires donnent un alcool, les amines secondaires une nitrosamine, et les tertiaires ne réagissent que très difficilement. De même, l'action du chloroforme et des bases et celle du sulfure de carbone permettent de distinguer les amines.

Les mono-, di- et trialkylamines sont synthétisées industriellement en vue d'utilisations variées. Les méthylamines sont obtenues en faisant réagir l'ammoniac sur l'alcool méthylique. Les alkylamines supérieures sont le plus souvent obtenues par action de l'ammoniac sur les chlorures d'alkyle correspondants.

Les amines aliphatiques sont utilisées comme herbicides et fongicides (mono- et diméthylamines), accélérateurs de vulcanisation pour les caoutchoucs, solvants pour le filage de certaines fibres textiles, inhibiteurs de corrosion, etc.

Parmi les diamines aliphatiques, l'**hexaméthylène diamine,** $NH_2{-}(CH_2)_6{-}NH_2$, est un des monomères de la synthèse du Nylon 66. La **pentaméthylène diamine** ou **cadavérine,** $H_2N{-}(CH_2)_5\ NH_2$, la **tétraméthylène**



A. Rizzi

▲ ***Les pigments connus communément sous le nom d'anilines et utilisés dans l'industrie des colorants notamment, dérivent de*** **monoamines.**

diamine ou **putrescine,** $H_2N—(CH_2)_4—NH_2$, sont formées lors de la décomposition des protéines.

La **phénylamine** ou **aniline,** $C_6H_5—NH_2$, est la plus importante des bases aromatiques; on l'utilise comme intermédiaire dans la synthèse d'accélérateurs de vulcanisation et d'antioxydants pour les caoutchoucs, pour les colorants et pour la synthèse de certains médicaments.

Amides

Les amides dérivent des acides par substitution du groupement OH par un groupement NH_2. Leur formule générale est donc :

$$R—C(=O)—NH_2$$

On les désigne du nom de l'acide correspondant avec la désinence *amide :* par exemple, $CH_3—CO—NH_2$ est l'*acétamide.*

Propriétés. Les amides sont neutres ou légèrement basiques. Ce sont d'excellents solvants pour beaucoup de composés organiques. Par hydrolyse, ils fournissent l'acide et l'amine (ou l'ammoniac) :

$$R—CO—NH_2 + HCl + H_2O \rightarrow R—COOH + NH_4Cl$$
$$R—CO—NH_2 + NaOH \rightarrow R—COONa + NH_3$$

Certains déshydratants comme l'anhydride phosphorique les déshydratent en nitriles :

$$R—CO—NH_2 \rightarrow H_2O + R—C \equiv N.$$

Les amides ont peu d'applications.

Le **diméthylformamide,** $H—CON(CH_3)_2$, est un solvant utilisé en particulier dans le filage des fibres acryliques.

L'acide carbamique est un composé instable que l'on peut considérer comme l'amide de l'acide carbonique hypothétique :

$$O = C(OH)—NH_2$$

On ne connaît que certains de ses sels et ses esters qui sont connus sous le nom d'*uréthannes* et utilisés comme sédatifs et somnifères. On peut les obtenir par action d'un alcool sur l'acide isocyanique :

$$HN = C = O + R—OH \rightarrow O = C(OR)—NH_2$$

Les uréthannes simples comme le *carbamate d'éthyle* ont des propriétés anesthésiques douces, le dicarbamate dérivé du méthyl-2 propyl-2 propanediol-1,3 est le *méprobamate (équanil) :* c'est un tranquillisant très connu.

L'**urée** est le diamide de l'acide carbonique. On l'obtient industriellement par action du gaz carbonique sur l'ammoniac. La synthèse industrielle passe par l'acide carbamique et le carbamate d'ammonium. Par chauffage vers 150 °C, le carbamate d'ammonium fournit l'urée :

$$NH_3 + CO_2 \rightarrow \underset{\textit{acide carbamique}}{[O = C(OH)—NH_2]} \xrightarrow{NH_3} \underset{\textit{carbamate d'ammonium}}{O = C(ONH_4)—NH_2} \rightarrow \underset{\textit{urée}}{O = C(NH_2)—NH_2} + H_2O$$

L'urée est le produit final du métabolisme de l'azote chez les Mammifères; elle est éliminée par l'urine. L'urée est, pour une large part, utilisée comme engrais et dans la préparation des résines urée-formol (d'usage multiple dans l'habillement, l'ameublement et la fabrication d'objets très variés). Elle forme avec les composés organiques à chaîne linéaire des composés d'inclusion cristallins qui permettent de les séparer des composés ramifiés. C'est une des méthodes pour séparer dans les coupes pétroli. res les paraffines normales des isoparaffines.

Nitriles

Ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel $—C \equiv N$. On les désigne en faisant précéder le mot nitrile de celui de l'hydrocarbure dont ils dérivent ou de celui de l'acide correspondant; par exemple $CH_3—C \equiv N$ est l'*éthane nitrile* ou *acétonitrile.*

Les nitriles peuvent être considérés comme dérivant de l'acide cyanhydrique $H—C \equiv N$, par substitution de l'hydrogène par un groupe alkyle.

L'acide cyanhydrique et les nitriles peuvent présenter le phénomène de tautomérie qui les transforme en *isonitriles :*

$$H—C \equiv N \leftrightarrow H—N = C.$$

Les isonitriles sont toxiques et sans application pratique. Ils ont une odeur très désagréable et sont souvent désignés sous le nom de *carbylamines.*

Les nitriles sont par contre très importants par les réactions chimiques auxquelles ils donnent lieu. Ils sont liquides ou solides, mais sont moins toxiques que l'acide cyanhydrique. Par saponification en présence d'acides ou de bases, ils donnent des acides carboxyliques :

$$R—C \equiv N + H_2O \rightarrow R—CO—NH_2$$
$$R—CO—NH_2 + H_2O \rightarrow R—COONH_4.$$

Par hydrogénation catalytique, ils donnent des amines primaires :

$$R—C \equiv N + 2H_2 \rightarrow R—CH_2—NH_2.$$

Le seul nitrile important est l'**acrylonitrile** ou **nitrile acrylique,** $CH_2 = CHCN$, que l'on peut obtenir industriellement soit par action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde d'éthylène, suivie de déshydratation de la cyanhydrine :

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + HCN \rightarrow OHCH_2CH_2CN \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CHCN$$

soit par addition d'acide cyanhydrique à l'acétylène :

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CHCN$$

mais le procédé qui semble le plus important est l'*ammonoxydation du propylène :*

$$CH_3CH = CH_2 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O.$$

Le principal débouché est la synthèse de fibres textiles (Orlon, Crylor), des résines ABS (polystyrène-butadiène-acrylonitrile) et du caoutchouc nitrile.

Dérivés nitrés

Ils sont caractérisés par la présence dans leur molécule du groupement $—NO_2$.

Dans la structure électronique de ces composés, un des deux atomes d'oxygène est lié à l'azote par quatre électrons, c'est-à-dire par une double liaison, le second est lié à l'azote par saturation de la couche électronique de l'oxygène par le doublet libre de l'azote :

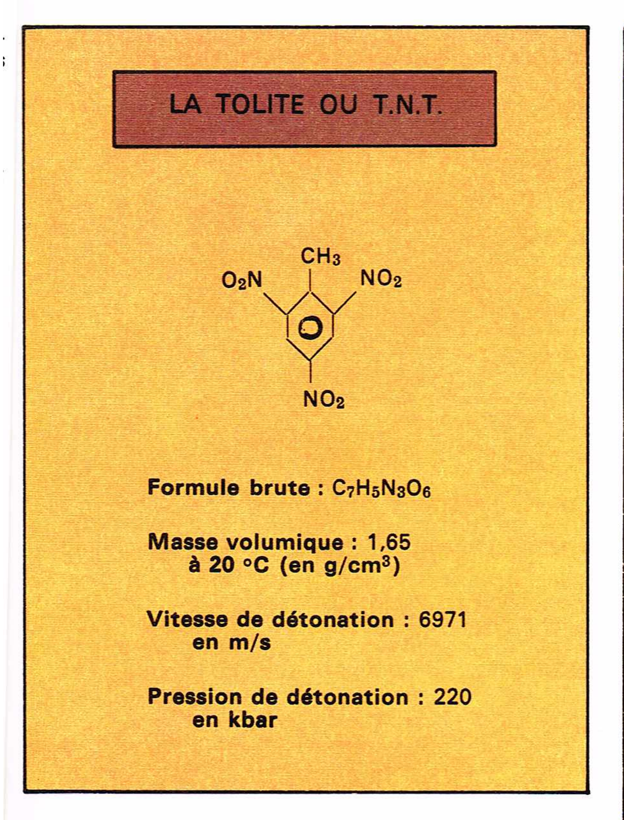
$$R—N(=O)\rightarrow O \quad \text{ou} \quad R—N^+(=O)—O^-$$

Une caractéristique importante du groupe nitro est son caractère polaire. Pour cette raison, les nitroalcanes ont des moments dipolaires élevés qui conduisent à des températures d'ébullition elles-mêmes élevées. Les dérivés nitrés sont d'excellents solvants des composés organiques et des sels minéraux.

La nitration des alcanes se fait par l'acide nitrique en phase vapeur :

$$R—H + HO—NO_2 \xrightarrow{400\ °C} R—NO_2 + H_2O.$$

La nitration peut s'accompagner de scissions de la molécule et fournir des dérivés nitrés de plus faible masse moléculaire. La présence du groupe nitro très électro-attracteur tend à diminuer la densité électronique sur le carbone situé en α, lequel peut devenir acide. Il se forme alors des sels avec les bases fortes en solution :



$$R{-}CH_2{-}NO_2 + NaOH \rightarrow [R\bar{C}HNO_2]\,Na^+ + H_2O.$$

Les dérivés nitrés aromatiques sont certainement les plus importants industriellement.

Le **nitrobenzène** est obtenu en traitant le benzène par l'acide nitrique fumant ou l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique :

$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

La présence du groupe nitro diminue la vitesse de substitution du second groupe et oriente son entrée sur le cycle en méta. Il est difficile d'obtenir directement le dérivé trinitré. Par contre, la nitration du toluène fournit les dérivés **ortho-** et **paramononitrés** (le groupe CH_3 oriente en ortho et para), puis le **dinitro-2,4 toluène,** enfin le **trinitrotoluène** ou **trinitro-2,4,6 toluène,** connu sous le sigle **T. N. T.** et utilisé comme explosif.

Autres composés azotés

Parmi les composés azotés, il faut encore mentionner les **composés nitrosés,** de formule générale $R{-}N = O$, que l'on peut obtenir par réduction des **isocyanates,** $R{-}N = C = O$, qui résultent de l'action du phosgène sur les amines :

$$R{-}NH_2 + ClCOCl \xrightarrow{-HCl} R{-}NHCOCl \rightarrow R{-}N = C = O + HCl.$$

Parmi ceux-ci, le **tolylène diisocyanate** est un monomère important pour la fabrication des polyuréthannes. Les *diazoïques,* de formule $R{-}N = N{-}R$, dans lesquels les groupes R, identiques ou différents, peuvent être aromatiques, sont des composés importants pour la synthèse des colorants. Les **sels de diazonium,** de formule $[Ar{-}\overset{+}{N} \equiv N]\,X^-$, sont les précurseurs des composés diazoïques.

Les composés soufrés

Mercaptans

Ils sont caractérisés par la présence dans leur molécule du groupement —SH. Ils doivent leur nom à leur propriété de réagir avec le mercure (*mercurium captans :* qui saisit le mercure). L'analogie du groupe SH avec le groupe OH des alcools les fait encore appeler *thiols* (contraction du mot *thioalcool*). Ce sont des composés

RÉACTIONS DU GROUPE DIAZO

1° Substitution par un cyanure :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + KCN \xrightarrow{[Cu(CN)_4]K_3} C_6H_5{-}CN + N_2 + KCl$$

chlorure de benzène diazonium

2° Substitution par un halogène :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2/Cu} C_6H_5{-}Cl + N_2$$

chlorure de benzène diazonium *chlorobenzène*

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl + KBr \xrightarrow{CuBr} C_6H_5{-}Br + N_2 + KCl$$

bromobenzène

3° Substitution par un groupe nitro :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + NaNO_2 \xrightarrow{Cu_2O} C_6H_5{-}NO_2 + NaCl + N_2$$

nitrobenzène

4° Hydrolyse :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}OH + HCl + N_2$$

phénol

5° Réduction en hydrocarbure :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + CH_3CH_2OH \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + HCl$$

alcool éthylique *benzène* *acétaldéhyde*

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_6 + H_3PO_3 + N_2 + HCl$$

acide hypophosphoreux *benzène*

6° Substitution par un isocyanate ou un sulfocyanate :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + KNCO \xrightarrow{Cu} C_6H_5{-}NCO + N_2 + KCl$$

isocyanate de potassium

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl + KSCN \xrightarrow{CuSCN} C_6H_5{-}SCN + N_2 + KCl$$

sulfocyanate de potassium

PRÉPARATIONS DES DÉRIVÉS AZOIQUES

1° Réaction de copulation d'un sel de diazonium avec une amine, un phénol, ou son éther :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl + C_6H_5{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_4{-}NH_2 + HCl$$

chlorure de benzène diazonium *aniline* *p-aminobenzène*

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl + C_6H_5{-}OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_4{-}OH + HCl$$

chlorure de benzène diazonium *phénol* *p-hydroxyazobenzène*

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl + C_6H_4(OCH_3){-}OCH_3 \rightarrow C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_3(OCH_3){-}OCH_3 + HCl$$

2° Réaction de copulation des diazoïques avec les hydrocarbures aromatiques ou oléfiniques :

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + C_6H_3(CH_3)_2{-}CH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_2(CH_3)_2{-}CH_3 + HCl$$

chlorure de benzène diazonium *mésitylène*

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N} \equiv NCl^- + CH_2 = C(CH_3){-}C(CH_3) = CH_2$$

chlorure de benzène diazonium *diméthylbutadiène*

$$\xrightarrow{HCl} C_6H_5{-}N = N{-}CH = C(CH_3){-}C(CH_3) = CH_2 + HCl$$

3° Réduction alcaline des nitrocomposés :

$$2\,C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow[\text{stannite + NaOH}]{\text{Zn + NaOH, Na/Mg + alcool}} C_6H_5{-}NO \xrightarrow{idem} C_6H_5{-}NHOH$$

nitrobenzène *nitrosobenzène* *phénylhydroxylamine*

$$C_6H_5{-}NO + C_6H_5{-}NHOH \xrightarrow[-H_2O]{idem} C_6H_5{-}N = \underset{\downarrow O}{N}{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow{idem} C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_5$$

azobenzène

4° Condensation d'une amine avec un dérivé nitrosé :

$$C_6H_5{-}NH_2 + C_6H_5{-}NO \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5{-}N = N{-}C_6H_5$$

▲ *A gauche, les caractéristiques du* **trinitrotoluène** *ou* **T.N.T.** *ou* **tolite** *utilisé comme explosif.*

Ci-dessus, tableau des réactions du groupe **diazo**, *et schéma des diverses* **préparations des dérivés diazoïques.**

toxiques d'odeur très désagréable. On peut les considérer comme dérivant de l'hydrogène sulfuré par substitution d'un des deux hydrogènes par un radical hydrocarboné.

Ne formant pas de liaisons hydrogène, ils sont insolubles dans l'eau. Ils sont plus acides que les alcools et peuvent être neutralisés par les bases fortes. Ils sont oxydables par l'acide nitrique en acides sulfoniques :

$$R—SH + 3/2O_2 \rightarrow RSO_3H$$

et par l'hypo-iodite en disulfures :

$$2R—SH + NaOI \rightarrow R—S—S—R + H_2O + NaI.$$

Les pétroles bruts renferment des mercaptans en quantités variables. On s'en débarrasse par le procédé catalytique d'hydrodésulfuration qui consiste à les transformer en H_2S et paraffine correspondante. Il est ensuite relativement aisé de se débarrasser de l'hydrogène sulfuré formé, en le transformant en soufre.

Sulfures d'alcoyle ou thioéthers

Ces composés, de formule R—S—R, correspondent aux éthers R—O—R, d'où leur nom, et peuvent être considérés comme dérivant de l'hydrogène sulfuré.

Ils sont oxydables en sulfoxydes et en sulfones. On peut les préparer par action d'un halogénure d'alkyle sur un sulfure alcalin. On les rencontre dans les pétroles bruts en même temps que les mercaptans; on les élimine par hydrodésulfuration. Il existe aussi les *disulfures :*

R—S—S—R.

Sulfoxydes et sulfones

Ces composés peuvent être formés par oxydation des sulfures par l'acide nitrique, l'eau oxygénée, etc. :

$$R—\ddot{S}—R \xrightarrow{1/2O_2} R—S(\rightarrow O)—R \xrightarrow{1/2O_2} R—S(\rightarrow O)_2—R$$

sulfoxyde *sulfone*

Parmi les sulfoxydes, le **diméthylsulfoxyde :**

$$CH_3—SO—CH_3$$

est un excellent solvant des hydrocarbures aromatiques.

Les **sulfolanes** sont des sulfones cycliques obtenues par action de SO_2 sur des diènes conjugués, suivie d'hydrogénation.

Acides sulfoniques

Ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel $—SO_3H$. On peut les considérer comme résultant de la substitution dans l'acide sulfurique d'un OH par un groupement R :

$$O_2S(OH)(OH) \rightarrow O_2S(OH)(R)$$

Ce sont des acides forts dont la force est comparable à celle des acides minéraux. Ils donnent des sels, des chlorures d'acides (chlorures de sulfonyle) et des esters. Ils sont utilisés en synthèse organique et chaque fois que l'on désire un acide organique fort. On les utilise aussi comme catalyseurs.

L'**acide benzène sulfonique,** $C_6H_5—SO_3H$, est obtenu par action directe de l'acide sulfurique sur le benzène. C'était le point de départ de l'ancienne synthèse du phénol par fusion alcaline.

L'**acide dodécylbenzène sulfonique** sous forme de sel de sodium ($C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_3Na$) est une base pour détergents.

Sulfonamides

Ce sont des amides d'acides sulfoniques, de formule : $R—SO_2—NH_2$. Les *sulfamides,* médicaments puissants contre les streptocoques, sont des sulfonamides. C'est le cas du **sulfanilamide :** $NH_2—C_6H_4—SO_2—NH_2$.

Composés halogénés

Ce sont des composés aliphatiques, alicycliques ou aromatiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par un halogène (F, Cl, Br ou I). Les plus importants sont les dérivés chlorés.

On désigne les composés halogénés par le nom de l'hydrocarbure correspondant, précédé du préfixe *chloro, bromo, iodo* ou *fluoro;* on peut encore les nommer comme s'il s'agissait de sels de l'hydracide correspondant. Ainsi C_2H_5Br est le **bromo-éthane** ou le **bromure d'éthyle.**

On les prépare par action directe de l'halogène sur l'hydrocarbure, ou par action de l'hydracide sur un alcool, ou par addition d'halogènes ou d'hydracides à des oléfines ou des acétyléniques ou des aromatiques.

Propriétés physiques. Les dérivés halogénés sont insolubles dans l'eau; les températures d'ébullition des dérivés chlorés sont voisines de celles des hydrocarbures correspondants, celles des dérivés bromés sont plus basses et celles des dérivés iodés encore plus basses.

Propriétés chimiques. Si l'on compare des produits de même masse moléculaire, les dérivés halogénés sont très réactifs et constituent des intermédiaires importants en synthèse organique (synthèse d'alcools, d'éthers, de nitriles, etc.).

Composés halogénés aromatiques

On les obtient par action directe de l'halogène sur l'hydrocarbure. Lorsqu'un halogène a substitué un hydrogène, il oriente les substitutions ultérieures en ortho et en para. Ainsi, en présence de chlorure ferrique, on obtient par chloration du benzène les produits suivants :

$$C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow{Cl_2} o\text{-}C_6H_4Cl_2 \text{ et } p\text{-}C_6H_4Cl_2$$

monochlorobenzène *ortho-* et *para-dichlorobenzène*

De même, la chloration du toluène donne un mélange d'**ortho-** et de **parachlorotoluène.** Mais, si l'on expose le toluène à la lumière, la substitution se fait sur le groupe méthyle, et l'on obtient le **chlorure de benzyle,** le **chlorure de benzylidène** et le **chlorure de benzylidine :**

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{lumière}]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5CCl_3$$

toluène *chlorure de benzyle* *chlorure de benzylidène* *chlorure de benzylidine*

De même, en présence de radiations lumineuses de courte longueur d'onde, la chloration du benzène suit un cours différent de celle qui se fait catalytiquement en présence de chlorure ferrique. Le benzène fixe six atomes de chlore, et il se forme l'**hexachlorocyclohexane :**

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

En fait, il existe neuf stéréo-isomères de ce composé selon les positions respectives des atomes d'hydrogène et de chlore de part et d'autre du cycle cyclohexanique. Le pouvoir insecticide du produit est dû uniquement à l'isomère γ :

γ *hexachlorocyclohexane*

Cet isomère actif est présent dans le mélange des neuf stéréo-isomères à une concentration qui ne dépasse pas 18 %. Il est vendu sous le nom de *Gammexane.*

Composés halogénés aliphatiques

On les prépare par action de l'hydracide sur un alcool, par action de l'halogène sur un hydrocarbure saturé ou par action d'un hydracide sur un hydrocarbure oléfinique ou acétylénique.

Le **chlorure de méthyle,** CH_3Cl, est préparé par action de l'acide chlorhydrique sur le méthanol ou par chloration du méthane. C'est un gaz (de point d'ébullition — 24 °C) utilisé dans les dispositifs de réfrigérateur, et c'est un agent de méthylation puissant.

Le **chlorure d'éthyle,** $CH_3—CH_2Cl$, est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur l'éthanol ou par addition d'acide chlorhydrique à l'éthylène. On l'utilise pour la synthèse du *plomb tétraéthyle* :

$4C_2H_5Cl + PbNa_4 \cdot 3Pb \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 3Pb.$

Dérivés chlorés du méthane

La chloration du méthane par le chlore, à la lumière, ou thermiquement, fournit quatre dérivés chlorés utilisés comme solvants et comme agents de synthèse : le **chlorure de méthyle,** le **chlorure de méthylène,** le **chloroforme** et le **tétrachlorure de carbone :**

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ *chlorure de méthyle*

$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$ *chlorure de méthylène*

$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$ *chloroforme*

$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$ *tétrachlorure de carbone*

Dérivés chlorés de l'éthylène

Par addition de chlore à l'acétylène en présence de chlorure ferrique suivie d'élimination d'acide chlorhydrique par la chaux, on fabrique industriellement une série de composés chlorés à deux atomes de carbone dont certains sont des solvants importants :

$HC \equiv CH \xrightarrow[(FeCl_3)]{2Cl_2} CHCl_2—CHCl_2$ (*acétylène* → *tétrachloroéthane*)

acétylène $\xrightarrow[40\,°C]{Cl_2}$ $CHCl = CHCl$ *dichloréthylène*

tétrachloroéthane $\xrightarrow[100\,°C]{Fe + H_2O}$ $CHCl = CHCl$ *dichloréthylène*

tétrachloroéthane $\xrightarrow{Ca(OH)_2}$ $CHCl = CCl_2$ *trichloréthylène*

$\downarrow Cl_2$

$CHCl_2—CCl_3$ *pentachloréthane*

$\downarrow Ca(OH)_2$

$CCl_2 = CCl_2$ *perchloréthylène*

$\downarrow Cl_2$

$CCl_3—CCl_3$ *hexachloréthane*

Composés fluorés

Les composés fluorés ne peuvent pas être obtenus par action directe du fluor sur les hydrocarbures, car cette réaction, très violente, conduit le plus souvent à une destruction de la molécule. On fabrique, par action de l'acide fluorhydrique sur les dérivés chlorés, des composés chlorofluorés appelés **fréons.** Ainsi, le **dichlorodifluorométhane** ou **fréon 12** est obtenu à partir du tétrachlorure de carbone :

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl.$$

De même, le **chlorodifluorométhane** est obtenu à partir du chloroforme :

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl.$$

C'est à partir de ce composé que l'on prépare le **tétrafluoroéthylène,** monomère du téflon.

Enfin, le **fréon 114,** $CClF_2—CClF_2$, obtenu à partir d'hexachloroéthane est un fluide utilisé dans les réfrigérateurs pour la production de froid.

Composés polyfonctionnels

Nous classerons sous cette rubrique les composés organiques présentant dans leur molécule deux fonctions différentes, les composés ayant deux ou plus de deux fonctions identiques (diols, diacides, etc.) ayant été étudiés avec les fonctions simples.

Aldéhydes acides et cétoacides

Parmi les acides cétocarboxyliques, il faut citer comme particulièrement important : l'**acide pyruvique,** $CH_3—CO—COOH$, intermédiaire dans la fermentation alcoolique du sucre, et l'**acide acétylacétique,** $CH_3—CO—CH_2—COOH$, qui est instable et tend à perdre de l'anhydride carbonique pour se transformer en acétone. Ses esters, par contre, sont stables, en particulier l'*acétylacétate d'éthyle* que l'on prépare par condensation de l'acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium :

$$2CH_3—COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

C'est un composé très réactif qui peut se présenter sous deux formes tautomères :

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—C(OH) = CH—COOC_2H_5.$$

De ces deux formes, la forme énolique qui renferme une double liaison est la plus réactive. La réaction de condensation alcaline de l'ester acétylacétique et d'un chlorure d'alkyle suivie de la scission acide ou basique du produit obtenu constitue une méthode importante de synthèse des cétones et autres substances organiques à usage pharmaceutique :

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 \xrightarrow[+RX]{(Na)}$$

$$R—CH\ (CO_2C_2H_5)\ COCH_3 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ OH^-} R—CH_2—CO—CH_3$$

Aminoalcools

Ces composés possèdent une fonction amine et une fonction alcool. Ils ont une importance assez grande en biochimie. On peut les préparer à partir de dérivés du glycol :

$$HOCH_2—CH_2Cl + R_3N \rightarrow HOCH_2—CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^- \xrightarrow{-RCl} HOCH_2—CH_2NR_2.$$

Parmi les plus importants aminoalcools, l'**éthanolamine** ou monoéthanolamine, la **diéthanolamine** et la **triéthanolamine** sont des solvants d'extraction de l'hydrogène sulfuré dans les procédés de désulfuration du pétrole :

$H_2N—CH_2—CH_2OH$ *monoéthanolamine*

$HN(CH_2—CH_2OH)_2$ *diéthanolamine*

$N(CH_2—CH_2OH)_3$ *triéthanolamine*

L'**alcool diméthylaminoéthylique ;**

$$HOCH_2—CH_2N\ (CH_3)_2,$$

est utilisé comme anesthésique et comme remplaçant de la cocaïne.

Acides-alcools

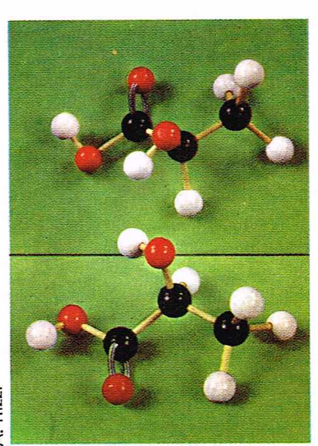
Ces composés renferment à la fois un groupement carboxylique et un groupe hydroxy, selon la position du carbone porteur de la fonction alcool par rapport à la fonction acide ; on distingue les α, β, γ hydroxyacides. Les plus importants sont les α et les γ. Au premier groupe appartient l'**acide lactique** ou **acide α hydroxypropionique** qui peut se cycliser par estérification de deux molécules. Il possède en outre un carbone asymétrique :

$$CH_3—\overset{*}{C}H(OH)—COOH + HO—\overset{*}{C}H(COOH)—CH_3 \rightarrow$$

$$\begin{matrix} CH_3—CH—CO—O \\ | \qquad\qquad | \\ O—CO—\overset{*}{C}H—CH_3 \end{matrix}$$

Les γ **hydroxyacides** sont plus difficiles à isoler comme tels, car ils fournissent facilement une lactone par estérification intramoléculaire :

▼ *Les deux formes stéréo-isomères de l'acide* **lactique** *ou* **acide α hydroxypropionique** *(en noir, le carbone ; en blanc, l'hydrogène ; en rouge, l'oxygène).*



A. Rizzi

PRÉPARATIONS DES AMINOACIDES

1° A partir d'acides α halogénés :

$$CH_3—CH(Cl)—COOH + 2\,NH_3 \rightarrow CH_3—CH(NH_2)—COOH + NH_4Cl$$

alanine

$$CH_3—CH(Cl)—COOH + C_6H_4(CO)_2NK \rightarrow CH_3—CH(N(CO)_2C_6H_4)—COOH + KCl \rightarrow CH_3—CH(NH_2)—COOH + C_6H_4(COOH)_2$$

alanine — *acide phtalique*

2° Synthèse de Strecker :

$$CH_3—CHO \xrightarrow{KCN} CH_3—CH(OH)—CN \xrightarrow{NH_3} CH_3—CH(NH_2)—CN \rightarrow CH_3—CH(NH_2)—COOH$$

3° Alkylation des esters acétylaminomaloniques :

$$Na^+—C(COOC_2H_5)_2—NHCOCH_3 + CH_3—CH_2I \rightarrow$$

$$CH_3—CH_2—C(COOC_2H_5)_2—NHCOCH_3 \xrightarrow[\text{chauffage}]{\text{hydrolyse}} CH_3—CH_2—CH(NH_2)—COOH$$

acide α aminobutyrique

4° Addition d'ammoniac aux acides insaturés :

$$CH_3—CH_2—CH = CH—COOH + NH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$$

norvaline

▲ *Schéma des diverses* préparations des aminoacides.

▼ *Tableau des principaux* aminoacides *; ce sont des composés biologiques très importants puisqu'ils entrent dans la composition des protéines.*

PRINCIPAUX AMINOACIDES

Nom	Formule
glycocolle	$CH_2(NH_2)—COOH$
alanine	$CH_3—CH(NH_2)—COOH$
sérine	$CH_2OH—CH(NH_2)—COOH$
cystéine	$CH_2SH—CH(NH_2)—COOH$
cystine	$HOOC—CH(NH_2)—CH_2—S—S—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
phénylalanine	$C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
méthionine	$CH_3—S—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
tyrosine	$HO—C_6H_4—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
di-iodotyrosine	$HO—C_6H_2I_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
tryptophane	$C_8H_6N(H)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ (indole)
histidine	$C_3H_3N_2(H)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ (imidazole)
leucine	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
isoleucine	$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$
acide glutamique	$COOH—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
glutamine	$CONH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
arginine	$NH=C(NH_2)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
lysine	$CH_2(NH_2)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
valine	$(CH_3)_2CH—CH(NH_2)—COOH$
norvaline	$CH_3—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
thréonine	$CH_3—CHOH—CH(NH_2)—COOH$
acide aspartique	$COOH—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
asparagine	$NH_2—CO—CH_2—CH(NH_2)—COOH$

$$R—CH(OH)—CH_2—CH_2—C(=O)—OH \xrightarrow{-H_2O} R—CH—CH_2—CH_2—C(=O)—O \text{ (cycle)}$$

γ hydroxyacide — *lactone*

Aminoacides

Ce sont des composés biologiques très importants, puisqu'ils entrent dans la composition des protéines. Leur molécule comporte un groupe amino et un groupe carboxylique fixés sur le même atome de carbone. Leur formule générale est donc :

$$R—CH(NH_2)—COOH$$

En fait, on sait qu'ils ont une structure dipolaire, et on devrait les représenter par la formule :

$$R—CH(\overset{+}{N}H_3)—CO_2^-$$

Mais le proton s'échange de façon rapide entre les groupes CO_2^- et NH_3^+, et les deux représentations sont valables. En raison de leur caractère dipolaire, ces composés ont des points de fusion relativement élevés. Ils sont assez solubles dans l'eau. Ce sont des acides très faibles, mais leur acidité est cependant beaucoup plus élevée que celle des sels d'amines aliphatiques en raison de l'effet électro-attracteur du groupe carboxylique.

Pour chaque aminoacide existe, en solution aqueuse, l'équilibre suivant :

$$H_3\overset{+}{N}—CH(R)—CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2N—CH(R)—CO_2^- + H_3O^+$$

Le point isoélectrique est le pH pour lequel la solution aqueuse renferme le maximum de formes dipolaires.

Les synthèses d'aminoacides sont très nombreuses; elles partent soit d'acides α halogénés, soit d'aldéhydes (synthèse de Strecker), soit du dérivé acétylaminé de l'acide malonique, soit enfin de l'addition d'ammoniac à un acide insaturé. On peut aussi isoler des protéines naturelles une vingtaine d'aminoacides. D'autres aminoacides comme la **citrulline**, $H_2N—CONH\,(CH_2)_3\,CH\,(NH_2)\,COOH$, et l'**ornithine**, $H_2N\,(CH_2)_3\,CH\,(NH_2)\,COOH$, ont été isolés de composés naturels mais ne semblent pas prendre part à l'édification des protéines.

La séparation et l'identification des aminoacides constitutifs des protéines, de l'albumine et des virus sont une opération très délicate qui demande des techniques particulièrement élaborées et des réactifs spéciaux. On utilise en particulier la chromatographie sur papier et l'électrophorèse, qui ne nécessitent que de très petites quantités de produit de départ.

Les *polypeptides* sont des composés formés par la condensation de plusieurs aminoacides suivant la réaction :

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2N—CH(CH_3)—COOC_2H_5 \rightarrow H_2N—CH_2—CO—NH—CH(CH_3)—COOC_2H_5 + H_2O$$

Théoriquement, tous les aminoacides connus peuvent se combiner de cette façon dans toutes les combinaisons possibles. Avec 10 aminoacides différents, on peut ainsi former plus de 3 600 000 polypeptides divers. Certains

de ces polypeptides de synthèse sont similaires par leurs propriétés aux albumines naturelles.

Le chimiste sait synthétiser des polypeptides issus de plus de 18 aminoacides différents, mais les protéines naturelles sont plus complexes encore. Si l'on simplifie la question, les protéines devraient avoir la structure de polyamides, mais certains aminoacides ont plus d'un groupement carboxylique, et d'autres plus d'une fonction amine. De plus, on sait que les chaînes d'aminoacides peuvent être reliées entre elles par des ponts disulfure grâce au maillon cystine de la molécule. Les chaînes de restes aminoacides liés grâce aux groupements carboxyle et amino par des liaisons amides sont appelées des peptides, et la liaison est la *liaison peptidique*.

Tous les aminoacides, à l'exception du **glycocolle,** $NH_2—CH_2—COOH$, possèdent un carbone asymétrique et peuvent donc manifester une activité optique.

On synthétise industriellement des aminoacides pour supplémenter la nourriture des animaux et de l'homme. C'est ainsi que l'on fabrique le **tryptophane,** la **lysine,** la **méthionine.** Le **glutamate monosodique** est utilisé pour exalter la saveur des aliments.

Glucides

Les glucides sont des composés aldéhydiques ou cétoniques polyhydroxylés ou des composés qui produisent ces structures par hydrolyse. Le terme d'hydrate de carbone leur a été donné, car, en général, leur formule peut se mettre sous la forme $C_n(H_2O)_n$.

Les plus simples des glucides sont appelés *sucres* ou *saccharides;* leurs noms se terminent par *ose* (glucose, maltose, etc.). Tous les sucres ayant cinq atomes de carbone sont groupés sous la rubrique *pentoses,* tous les sucres à six carbones sont des *hexoses.* On distingue en outre les *sucres aldéhydiques* (aldoses) des *sucres cétoniques* (cétoses).

Monosaccharides

On distingue les monosaccharides à fonction aldéhyde et ceux à fonction cétone. Ces composés ont des carbones asymétriques qui définissent de nombreux isomères optiquement actifs. On trouve les monosaccharides à l'état libre dans certains fruits et combinés dans les polysaccharides, dans l'amidon, la cellulose, les glucosides et les tanins. Ce sont des solides à caractère neutre, facilement solubles dans l'eau, de saveur plus ou moins sucrée. Tous les composés naturels présentent une activité optique. Ils peuvent exister sous formes α ou β, c'est-à-dire sous formes cycliques à cinq ou à six atomes analogues au furanne et au pyranne et que l'on appelle *formes furannique* et *pyrannique.* L'existence de ces différentes formes est la cause d'une anomalie dans le phénomène de déviation de la lumière polarisée que l'on appelle la *mutarotation* et qui résulte de la transformation d'un isomère optique cyclique en un autre, en passant par l'isomère non cyclique.

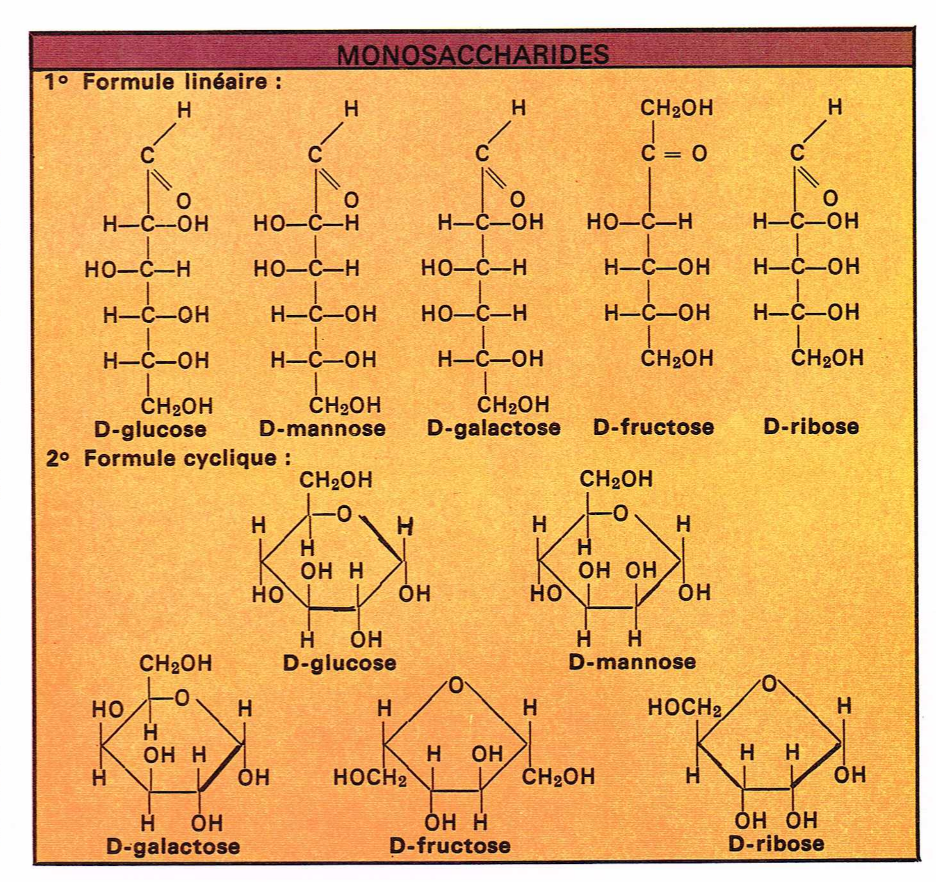
Chimiquement, les monosaccharides qui renferment les fonctions aldéhyde ou cétone sont des réducteurs et donnent les réactions caractéristiques du groupement C = O. Les plus importantes réactions sont celles que donne la phénylhydrazine qui fournit des osazones cristallisées, jaunes, utilisées pour identifier les sucres. On utilise aussi la phénylhydrazine pour passer d'un sucre aldéhydique à un sucre cétonique. Les groupements hydroxyles des sucres peuvent être estérifiés ou méthylés. Les bases alcalines concentrées décomposent les solutions de sucre en provoquant leur brunissement. Les acides minéraux à chaud agissent comme déshydratants et transforment les sucres en dérivés du furfurol.

Il existe des méthodes chimiques permettant d'allonger ou de raccourcir la chaîne hydrocarbonée des monosaccharides, ou de les transformer d'aldoses en cétoses, ou *vice versa*.

Les sucres à 5 atomes de carbone les plus importants sont le L-arabinose, le D-ribose, le désoxy-2 D-ribose et le D-xylose; ce sont des *aldopentoses.*

Les sucres à 6 atomes de carbone les plus importants sont le D-glucose, le D-fructose, le D-galactose et le D-mannose; ce sont des *aldohexoses,* sauf le D-fructose qui est un *cétohexose*.

Le **D-glucose** est de loin le monosaccharide le plus important; on le désigne parfois sous le nom de **dextrose.**



▲ *Tableau des* monosaccharides : *ce sont des glucides que l'on trouve à l'état libre dans certains fruits et combinés dans les polysaccharides, l'amidon, les tanins, etc.*

▼ *Ci-dessous, les différentes formes du* glucose *qui sont la cause d'une anomalie dans le phénomène de déviation de la lumière polarisée que l'on appelle la* **mutarotation.** *En bas, dans la marge,* glucose *photographié en lumière polarisée.*

H—C=O, •CHOH, •CHOH, •CHOH, •CHOH, CH_2OH →

$HOCH_2—CH—CH—CH—CH—C—H$ (OH OH OH OH; pont O) — α-glucopyrannose $\underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}}$ $HOCH_2—CH—CH—CH—CH—C—H$ (OH OH OH OH OH) — forme hydratée ouverte

$HOCH_2—CH—CH—CH—CH—C—H$ (OH OH OH OH; pont O) — β-glucopyrannose $\underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}}$

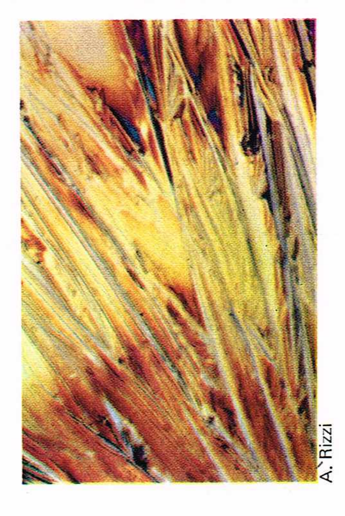
On le trouve à l'état libre dans les fruits, le miel, le sang de l'homme et des animaux, et à l'état combiné dans l'amidon, la cellulose, le saccharose, etc. Le glucose étant un aldose, il présente entre sa fonction alcool et sa fonction aldéhyde terminales 4 carbones asymétriques porteurs de fonctions alcool secondaire. On peut donc prévoir l'existence de $2^4 = 16$ isomères optiques. Tous sont connus.

Le **D-galactose** est présent dans un disaccharide, le lactose, que l'on trouve dans le lait, ainsi que dans divers polysaccharides.

Le **D-fructose** ou sucre de fruits est présent dans de nombreux fruits et dans le miel. C'est, avec le glucose, un des constituants du saccharose ou sucre de canne. Ses solutions faisant tourner à gauche le plan de la lumière polarisée, on l'appelle aussi **lévulose.**

Polysaccharides

On distingue les *oligosaccharides,* formés par la condensation de 2 à 9 unités monosaccharides, et les *polysaccharides de haute masse moléculaire.* On trouve aussi



A. Rizzi

TABLEAU RÉCAPITULATIF DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DES MONOSACCHARIDES

1° Oxydation modérée :

$CH_2OH—(CHOH)_4—CHO \xrightarrow{O_2} CH_2OH—(CHOH)_4—COOH$ *acide gluconique*

2° Oxydation brutale :

$CH_2OH—(CHOH)_4—CHO \xrightarrow{HNO_3} HOOC—(CHOH)_4—COOH$ *acide saccharique*

3° Réduction :

$CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH \xrightarrow{Na/Hg} CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$ *polyalcool*

4° Action des acides :

$CH_2OH—(CHOH)_4—CHO$ (*hexoses*) $\xrightarrow{\text{acides forts}}$ $HOH_2C—C{=}CH—CH{=}C—CHO$ (cycle fermé par O) *oxyméthyl furfurol*

$CH_2OH—(CHOH)_3—CHO$ (*pentoses*) $\rightarrow$ $HC{=}CH—CH{=}C—CHO$ (cycle fermé par O) *furfurol*

5° Transformation d'un aldose en cétose :

aldose : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$ $+ 2\,NH_2NH—C_6H_5$ (*phénylhydrazine*) $\rightarrow$

phénylosazone : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—C{=}N—NH—C_6H_5$ / $C{=}N—NH—C_6H_5$

$\xrightarrow{\text{Zn + acide acét.}}$ $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—C{=}O—C{=}N—NH—C_6H_5$

$\xrightarrow{HNO_2}$ *cétose* : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—C{=}O—CH_2OH$

6° Transformation d'un cétose en aldose :

cétose : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—C{=}O—CH_2OH$ $\xrightarrow{\text{réduction}}$

polyalcool : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CH_2OH$ $\xrightarrow{\text{oxydation douce}}$

acide gluconique : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH$ $\xrightarrow{\Delta}$

lactone : $CH_2OH—CHOH—CH—O—$ … $CHOH—CHOH—CO—$ (cycle) $\xrightarrow{\text{réduction douce}}$

aldose (forme cyclique) : $CH_2OH—CHOH—CH—O—$ … $CHOH—CHOH—CHOH—$ (cycle)

7° Raccourcissement de chaîne (réaction de Ruff) :

hexose : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$ $\xrightarrow[\text{ou HgO}]{H_2O_2 + FeSO_4 + NaOH}$

acide α cétocarboxylique : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—C{=}O—COOH$ $\longrightarrow$

pentose : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$ $+ CO_2$

8° Allongement de la chaîne (méthode de Killiani et Fischer) :

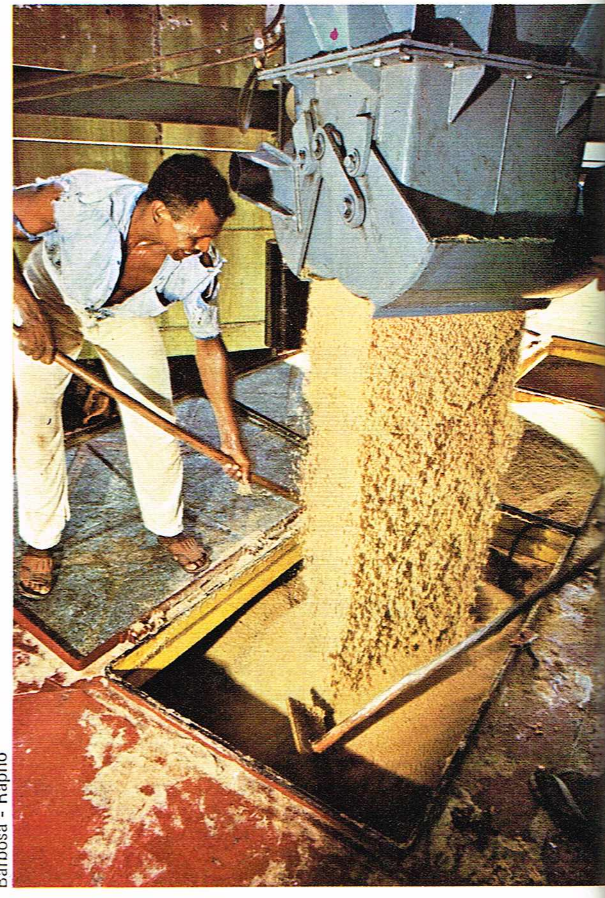
pentose : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$ $\xrightarrow{HCN}$

cyanhydrine : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—C(OH)(H)—C\equiv N$ $\xrightarrow[-NH_4Cl]{\text{HCl saponification}}$

acide gluconique : $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH$ $\xrightarrow[-H_2O]{\Delta}$

γ lactone : $CH_2OH—CHOH—CH—O—$ … $CHOH—CHOH—CO—$ (cycle) $\xrightarrow{Na/Hg}$

hexose (forme cyclique) : $CH_2OH—CHOH—CH—O—$ … $CHOH—CHOH—C(OH)(H)—$ (cycle)



Barbosa - Rapho

à l'état naturel des sucres combinés avec d'autres composés (composés hydroxylés, bases azotées), et que l'on appelle *glucosides*.

Oligosaccharides

Le **saccharose** est un disaccharide particulièrement abondant dans la canne à sucre et dans la betterave sucrière. On l'extrait à l'eau, et la solution est traitée par la chaux, l'excès de chaux étant éliminé par le gaz carbonique. On filtre et on évapore le jus sucré. On obtient ainsi un sucre impur qui, redissous, traité par le charbon actif et reprécipité, donne le sucre comestible blanc. Les eaux mères de la cristallisation fournissent la mélasse, qui contient encore du sucre et des substances azotées. On peut encore récupérer du sucre en le précipitant sous forme de saccharate de strontium, le résidu étant utilisé pour la nourriture des bestiaux. On peut aussi distiller la mélasse pour obtenir le rhum.

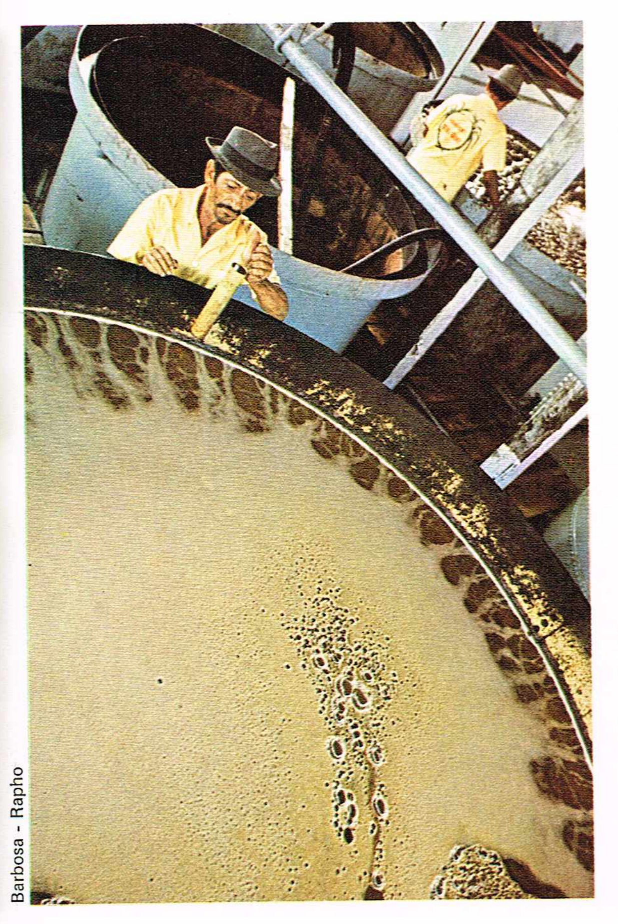
Le **maltose** est un disaccharide formé de deux molécules de glucose. On le trouve dans le malt (l'orge germée) mais il peut aussi être obtenu par hydrolyse enzymatique de l'amidon. L'hydrolyse acide ou enzymatique du maltose fournit deux molécules de glucose. Le maltose réduit la liqueur de Fehling et contient donc un groupe aldéhydique libre.

Le **lactose** est un disaccharide réducteur comme le maltose qui, par hydrolyse acide ou enzymatique, fournit une molécule de galactose et une molécule de glucose. On le trouve dans le lait des Mammifères à la teneur d'environ 5 %.

Parmi les trisaccharides, on peut citer le **raffinose**, que l'on trouve en petites quantités dans les betteraves. Il est formé de D-glucose, de D-fructose et de D-galactose.

Polysaccharides de haute masse moléculaire

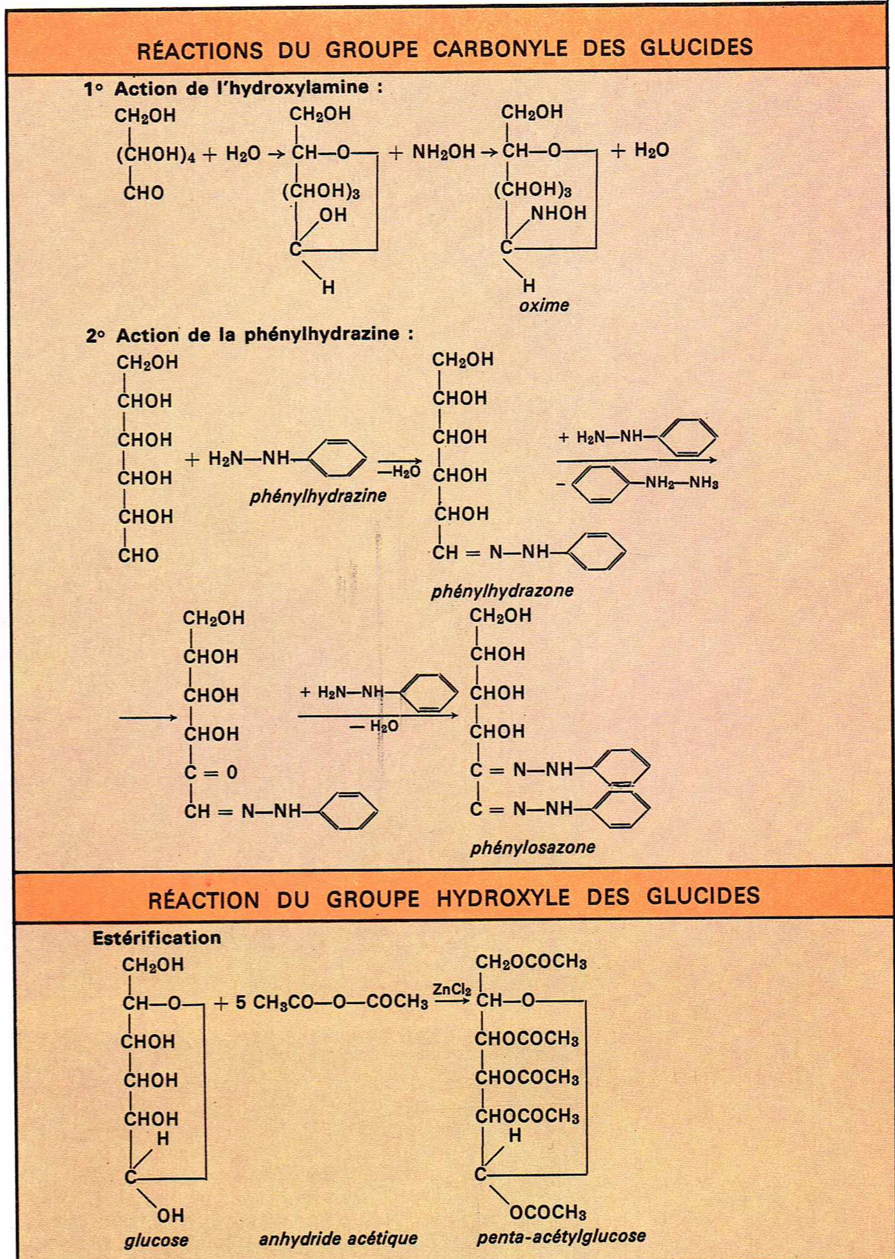
Ce sont des composés dont la masse moléculaire peut aller de plusieurs dizaines de mille à plusieurs millions et qui, par hydrolyse, fournissent des monosaccharides. On les trouve essentiellement dans les plantes, où ils constituent des substances de réserve ou entrent dans la composition de tissus de soutien. Ils sont insolubles dans l'eau et sont attaqués par les acides et les bases qui les solubilisent, mais en les décomposant. Ils ne présentent pas la saveur sucrée des mono- et des disaccharides.


Barbosa - Rapho

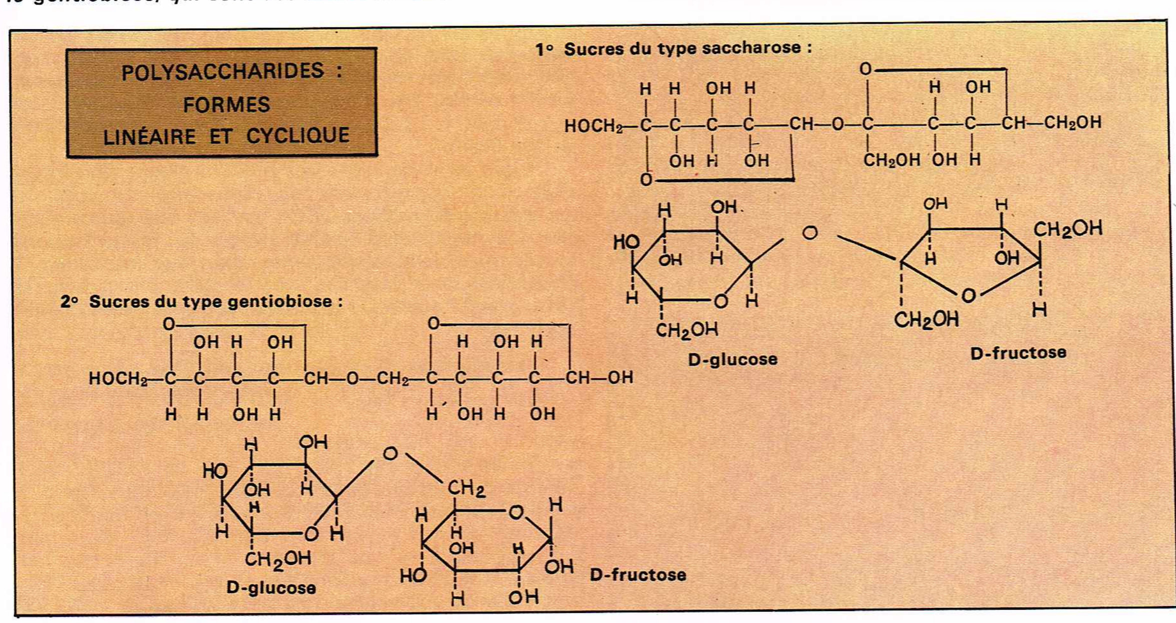
◀▲ *Page ci-contre à droite, et ci-dessus, deux phases du traitement de la canne à sucre, dont on extrait en abondance le* saccharose.

◀ *Page ci-contre, à gauche, tableau récapitulatif* du comportement chimique des monosaccharides.

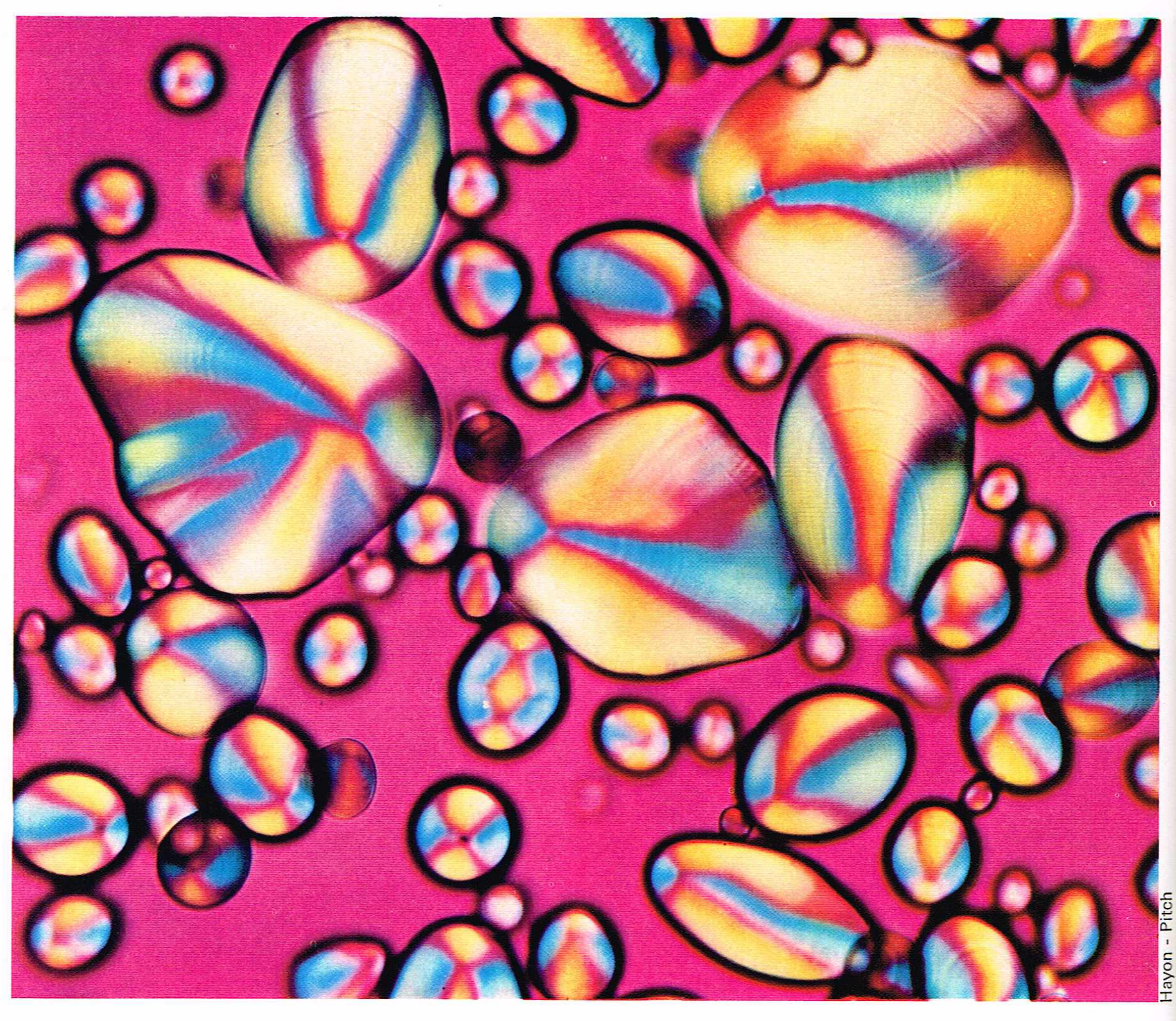
▼ *Formes linéaires et cycliques de deux* oligosaccharides *(polysaccharides), le* saccharose *et le* gentiobiose, *qui sont des disaccharides.*



▲ *Tableau des réactions* du groupe carbonyle *et de la réaction du* groupe hydroxyle *des glucides.*



▶ *Grains d'*amidon *de pomme de terre vus en lumière polarisée.*



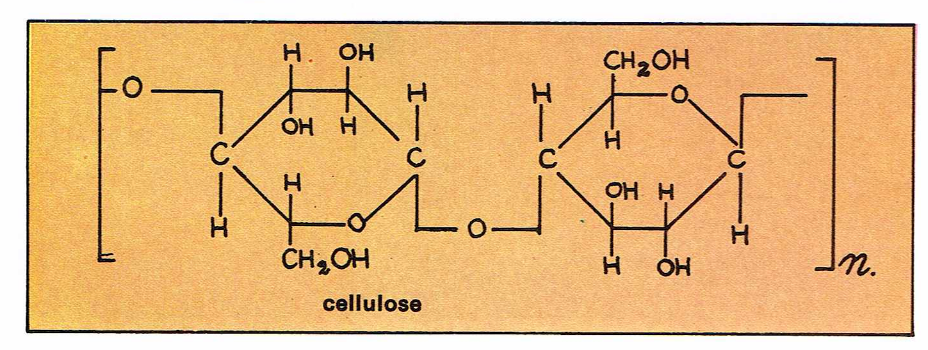
L'**amidon** est le polysaccharide le plus important pour la réserve en sucres des végétaux. Il est formé par photosynthèse et s'accumule dans les graines, les racines et les fibres végétales. Il donne dans l'eau une solution colloïdale qui se colore en bleu intense en présence d'iode. Les acides dilués le scindent en D-glucose. La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale, mais tous les amidons renferment deux polysaccharides dérivés du glucose, mais de structure différente; l'un a une structure linéaire, c'est l'*amylose*, l'autre une structure ramifiée, l'*amylopectine*. Industriellement, on prépare l'amidon à partir des pommes de terre, du blé, du maïs, du riz, etc.

Le **glycogène** est la réserve d'hydrates de carbone des animaux. C'est une substance voisine de l'amidon, qui ressemble plus à l'amylopectine qu'à l'amylose.

Parmi les autres polysaccharides de réserve des végétaux, citons l'**inuline** (chaînes de β fructofurannose) dont l'hydrolyse fournit surtout du fructose et un peu de glucose.

La **cellulose** est un polysaccharide de masse moléculaire supérieure à 1 000 000, que l'on trouve dans les parois des cellules végétales. Il est formé d'unités glucose liées en 1,4 par des jonctions β *(unités cellobiose)* :

▼ *Formule cyclique de la* cellulose.



La cellulose la plus pure se trouve dans la fibre de coton, qui en renferme 98 %, mais on en trouve aussi dans le bois, dans les feuilles, etc.

C'est un solide blanc, insoluble dans presque tous les solvants. Le seul solvant de la cellulose est l'oxyde de cuivre ammoniacal. L'hydrolyse acide de la cellulose à chaud fournit un produit contenant des molécules de glucose.

La principale source industrielle de cellulose est le bois. On la prépare en extrayant la lignine qui relie entre elles les fibres cellulosiques. Cette opération peut être effectuée par de la soude, par des bisulfites d'ammonium, de magnésium ou de calcium, ou encore par un mélange de soude et de sulfure de sodium. Il existe différents types de celluloses dont les applications sont différentes les unes des autres : on les nomme α, β et γ-*cellulose*. L'α-cellulose est la plus résistante aux acides et aux bases.

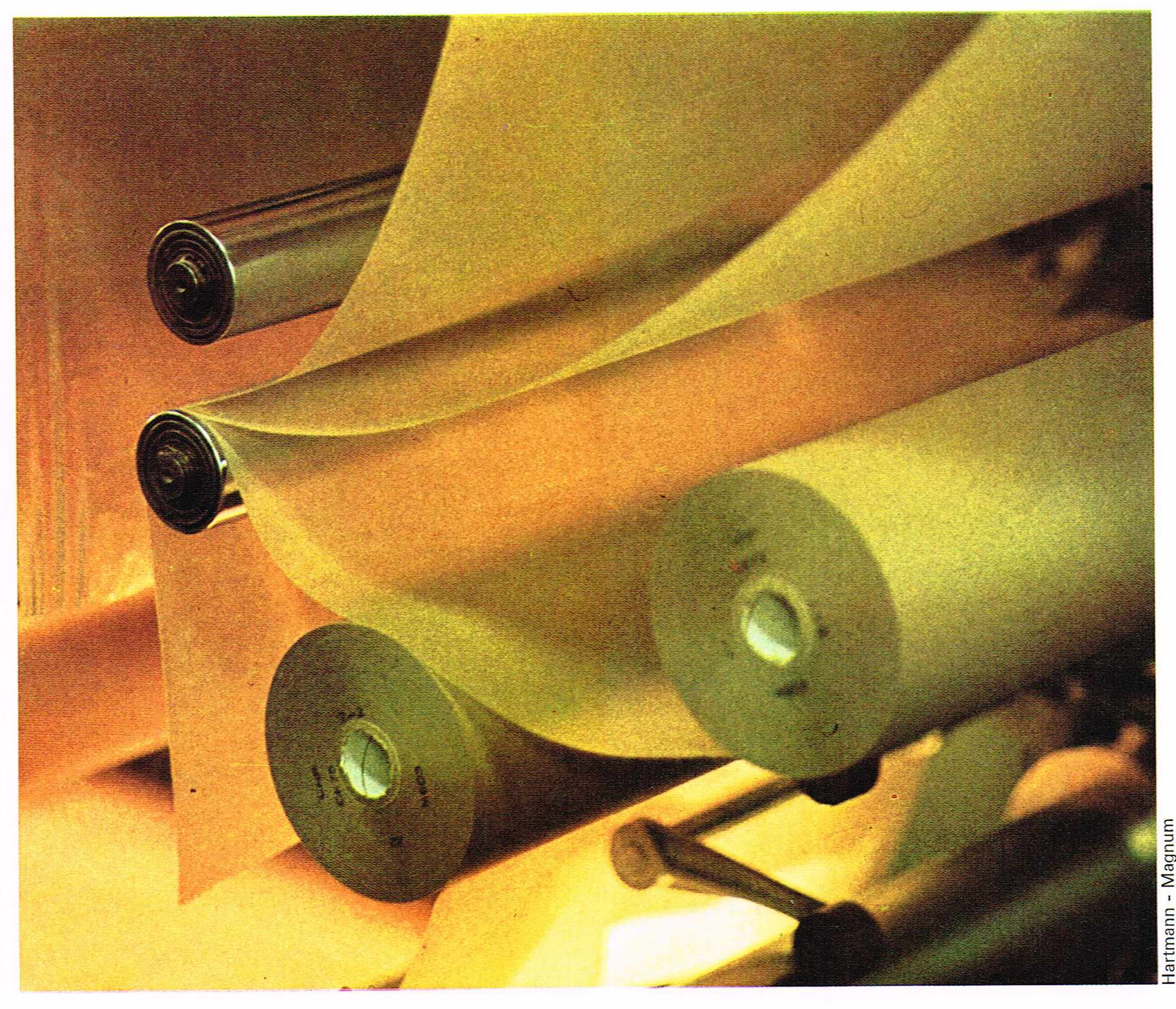
On tire de la cellulose des produits d'un grand intérêt économique. Une de ses applications les plus importantes est la fabrication du papier. On l'utilise aussi pour faire des fibres synthétiques : la fabrication de la rayonne de viscose est fondée sur la réaction des groupements hydroxyles de la cellulose avec le sulfure de carbone en présence de soude pour donner des xanthates solubles dans l'eau :

$$ROH + CS_2 + NaOH \rightarrow \left[RO{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}S^-\right] Na^+ + H_2O$$

alkylxanthate de sodium

La solution de xanthate est passée au travers de fins orifices, et, à la sortie, les filaments obtenus sont traités par du sulfate acide de sodium qui reprécipite la cellulose :

$$\left[RO{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}S^-\right] Na^+ + NaHSO_4 \rightarrow ROH + CS_2 + Na_2SO_4$$



Hartmann - Magnum

◄▼ *Une des applications les plus importantes de la* **cellulose** *est la fabrication de papier : ci-contre, le produit fini ; ci-dessous, une cuve contenant la pâte à papier.*

Par un procédé voisin, on peut obtenir la Cellophane. Lorsque l'on traite la cellulose par l'anhydride acétique, on obtient le triacétate de cellulose qui est une matière plastique. La solution de ce polymère dans le chlorure de méthylène peut être filée, et l'on obtient les fibres d'acétate de cellulose. L'acétate de cellulose en feuilles est utilisé comme film support des émulsions photographiques.

En traitant la cellulose par de l'acide nitrique, on obtient les *nitrocelluloses* utilisées dans la fabrication d'explosifs.

Parmi les *polysaccharides complexes,* on peut citer les **pectines** des fruits, l'**acide alginique,** différentes **gommes** et **mucilages** de certaines plantes. La **chitine,** constituant principal de la carapace des Insectes et des coquilles des Crustacés, est aussi un polysaccharide renfermant de l'azote.

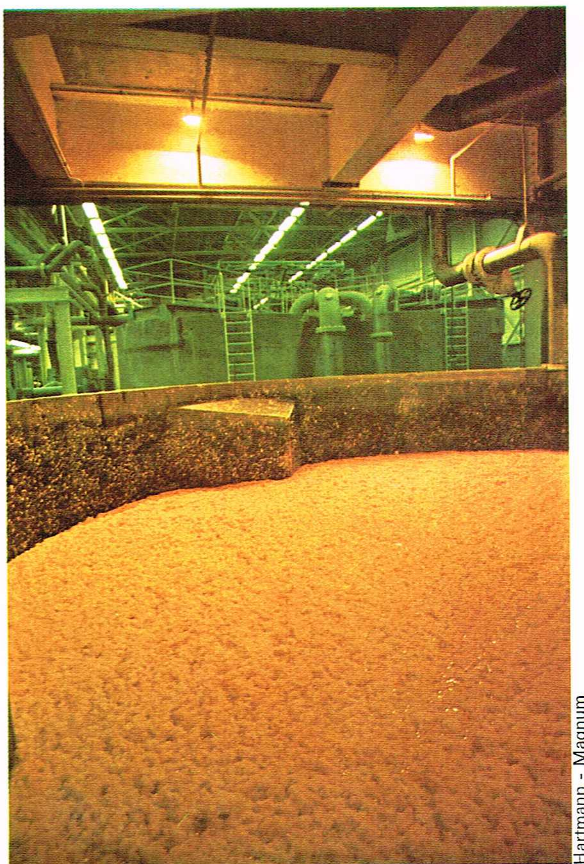
Hétérocycles

Ce sont des composés cycliques dont un ou plusieurs atomes du cycle sont différents des autres. Les plus importants d'entre eux ont un caractère aromatique et sont formés de cycles à 5 ou à 6 éléments. Les éléments les plus fréquents intervenant comme hétéroatomes sont l'oxygène, l'azote et le soufre.

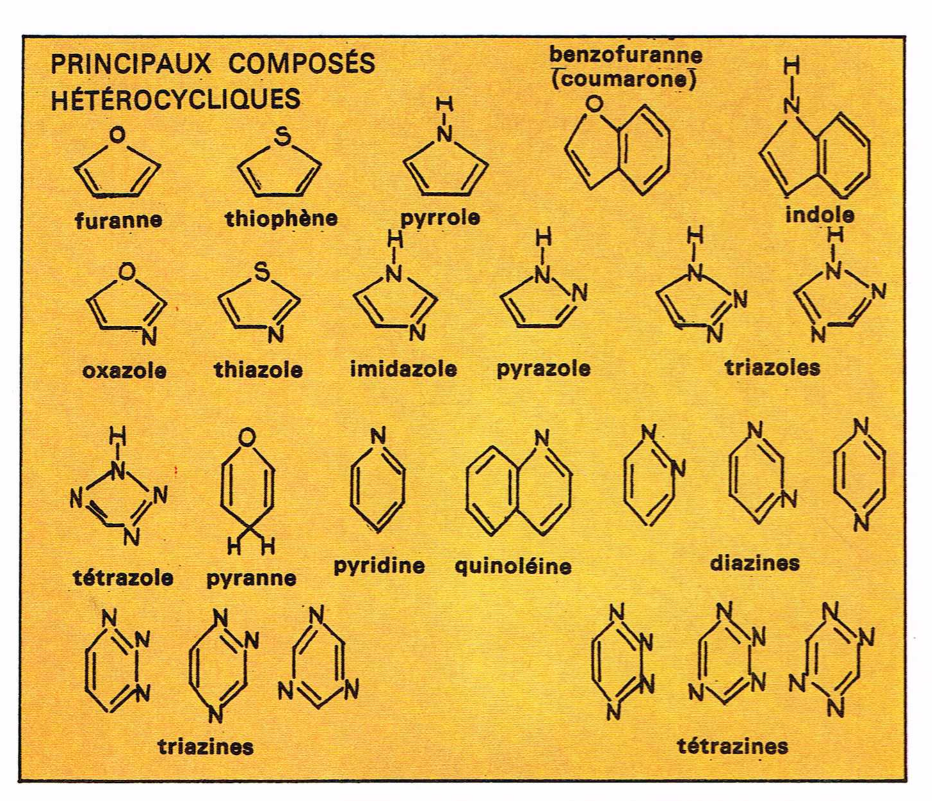
Composés hétérocycliques penta-atomiques à un seul hétéroélément

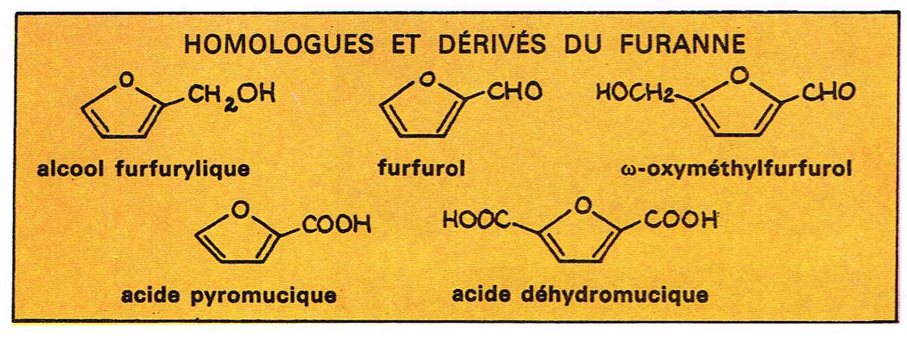
Groupe du furanne

Le **furanne,** malgré la présence de deux doubles liaisons dans sa molécule, est difficilement réductible. Les halogènes, au lieu de donner des réactions d'addition, substituent les hydrogènes. Ce comportement particulier résulte de la distribution électronique dans le cycle qui fait que le furanne se comporte comme le benzène. Les quatre électrons des deux doubles liaisons et le doublet électronique de l'oxygène sont délocalisés dans le cycle.



Hartmann - Magnum





▲ *En haut, formules cycliques des principaux* **composés hétérocycliques;** *ils sont nombreux et peuvent contenir de l'oxygène, du soufre ou de l'azote. Ci-dessus, formules des* **homologues et dérivés du furanne.**

Parmi les dérivés les plus importants du furanne, le **furfural** (ou furfuranne) est l'aldéhyde que l'on obtient par déshydratation des pentosanes de certains végétaux (maïs, blé, etc.). C'est un excellent solvant utilisé dans le raffinage des huiles minérales. C'est aussi le point de départ de la synthèse industrielle du **furanne,** du **tétrahydrofuranne** et de l'**alcool tétrahydrofurfurylique.** C'est aussi le point de départ d'une synthèse industrielle possible du Nylon. Dans le groupe du furanne, on peut aussi citer la **coumarone,** utilisée pour la préparation de résines synthétiques.

Groupe du thiophène

Le **thiophène** se trouve mêlé à titre d'impureté aux hydrocarbures, et en particulier au benzène, d'où il est difficile de l'éliminer en raison de sa similitude avec ce dernier. Il présente, en effet, un caractère aromatique très accusé et peut être nitré, sulfoné, halogéné comme le benzène.

Groupe du pyrrole

L'hétéroatome du **pyrrole** est l'azote. On l'extrait du goudron de houille. Son noyau entre dans la constitution de nombreux produits biologiques essentiels (hémoglobine, chlorophylle, bilirubine, etc.), et dans certains colorants et alcaloïdes d'importance notoire. On peut le préparer par réduction de la succinimide :

$$\begin{array}{ccc} CH_2-CH_2 & & CH-CH \\ O=C \quad\; C=O & \xrightarrow{Zn} & CH \quad\; CH \\ \diagdown N \diagup & & \diagdown N \diagup \\ | & & | \\ H & & H \end{array}$$

succinimide *pyrrole*

Fraîchement distillé, le pyrrole est une huile incolore qui brunit à l'air en se polymérisant. Ce n'est pas une base, malgré la présence de son atome d'azote. Au contraire, l'hydrogène du groupement N—H est acide et peut être substitué par un métal. Le pyrrole est difficilement réductible et présente des réactions chimiques analogues à celles du phénol. Il donne les réactions de substitution électrophiles comme la nitration, la sulfonation, la réaction de Gattermann qui conduit à un aldéhyde (par action de CO + HCl), l'acylation de Friedel et Crafts, etc. Les hydrogènes de son noyau sont facilement substituables par des halogènes.

L'**indole** est un dérivé important du pyrrole; il entre dans la structure des colorants indigo.

Composés hétérocycliques penta-atomiques à deux hétéroatomes ou plus.

Ils sont assez nombreux et peuvent contenir de l'oxygène, du soufre ou de l'azote. Leurs propriétés, très variables avec les différentes structures, ne permettent pas de faire des groupes homogènes. Il serait trop long de les décrire tous.

Le **thiazole** entre dans la constitution de la pénicilline, important antibiotique produit par fermentation du *Penicillium notatum.*

L'**imidazole** fait partie de la formule de l'histidine, aminoacide présent dans les protéines.

De la structure du **pyrazole** et de son dérivé, la **pyrazolone,** dérivent certains colorants, et aussi l'**antipyrine** et le **Pyramidon** (fébrifuge, antinévralgique et antirhumatisant très utilisé).

$$\begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ CH & = & C \\ | & & | \\ CO & & N-CH_3 \\ & N & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} H_3C & & & & CH_3 \\ & N- & C & = & C \\ H_3C & & | & & | \\ & & CO & & N-CH_3 \\ & & & N & \\ & & & | & \\ & & & C_6H_5 & \end{array}$$

antipyrine ® *Pyramidon* ®

Le noyau du tétrazole, qui renferme quatre atomes d'azote, entre dans la formule du **cardiazole,** produit pharmaceutique utilisé comme cardiotonique.

Composés hétérocycliques hexa-atomiques à un seul hétéroatome

Le principal hétérocycle azoté est la **pyridine.** C'est un liquide qui bout à 115 °C, qui est soluble dans l'eau en toutes proportions, et dont l'odeur est celle que dégagent les os que l'on calcine. On l'extrait du goudron de houille. Les propriétés chimiques de la pyridine sont semblables à celles du benzène. C'est une base organique plus faible que les amines aliphatiques mais un peu plus forte que l'aniline. On l'utilise comme solvant.

Parmi les composés naturels dérivant de la pyridine, on peut citer la **nicotine,** l'**acide nicotinique** (facteur antipellagreux), et la **pyridoxine (vitamine B_6)** :

N, N, CH_3 — *nicotine*; COOH, N — *acide nicotinique*

CH_2OH, HO, CH_2OH, N, CH_3 — *pyridoxine*

La **pipéridine** est le produit d'hydrogénation de la pyridine; c'est une amine secondaire cyclique, plus basique que la pyridine. C'est un accélérateur de la vulcanisation du caoutchouc.

Parmi les homologues de la pyridine, on peut citer la **mono-** et la **diméthylpyridine.**

La **quinoléine** et l'**isoquinoléine,** composés pyridiniques bicycliques, sont des constituants essentiels de certains colorants et alcaloïdes.

Composés hétérocycliques hexa-atomiques à plusieurs hétéroatomes

Les plus importants dérivent de la **pyrimidine** et de la **purine.** La purine comporte deux noyaux hétérocycliques, l'un hexa-atomique pyrimidique, l'autre penta-atomique imidazolique, et peut exister sous deux formes tautomères :

Les dérivés aminés et hydroxylés de la purine accompagnent la pyrimidine dans les produits d'hydrolyse des acides nucléiques. L'**adénine** est l'**amino-6 purine;** l'**hypoxanthine** est l'**hydroxy-6 purine;** la **guanine** est l'**amino-2 hydroxy-6 purine,** et la **xanthine,** la **dihydroxy-2,6 purine.**

L'**acide urique** est la **trihydroxy-2,6,8 purine.** On le trouve dans le sang et dans l'urine; c'est lui qui provoque des calculs urinaires. Les cristaux de son sel monosodique, en se déposant au niveau des articulations, sont la cause de la goutte. Ce sont surtout les produits du métabolisme des Oiseaux et des Reptiles qui renferment de l'acide urique. Le guano en renferme 25 %.

La **théobromine,** la **théophylline** et la **caféine** que l'on trouve dans le café, le thé et le cacao sont encore des dérivés de la purine.

HOMOLOGUES DE LA PYRIDINE

α-picoline β-picoline γ-picoline α-γ-lutidine α-α'-lutidine collidine

SYNTHÈSE DES HOMOLOGUES DE LA PYRIDINE

1° Synthèse de Hantzsch :
(au départ de l'ester d'un acide β cétonique)

distillation sur CaO, $-2\,CO_2$; $-2\,H_2O$; $-H_2O$

collidine

2° Synthèse de Tschitchibabine :

$-H_2O$, Al_2O_3

picoline

▲ *Tableau des* homologues de la pyridine, *principal hétérocycle azoté, et leurs différentes synthèses.*

DÉRIVÉS DE LA PYRIMIDINE ET DE LA PURINE

pyrimidine purine acide urique adénine hypoxanthine

xanthine guanine théophylline théobromine caféine

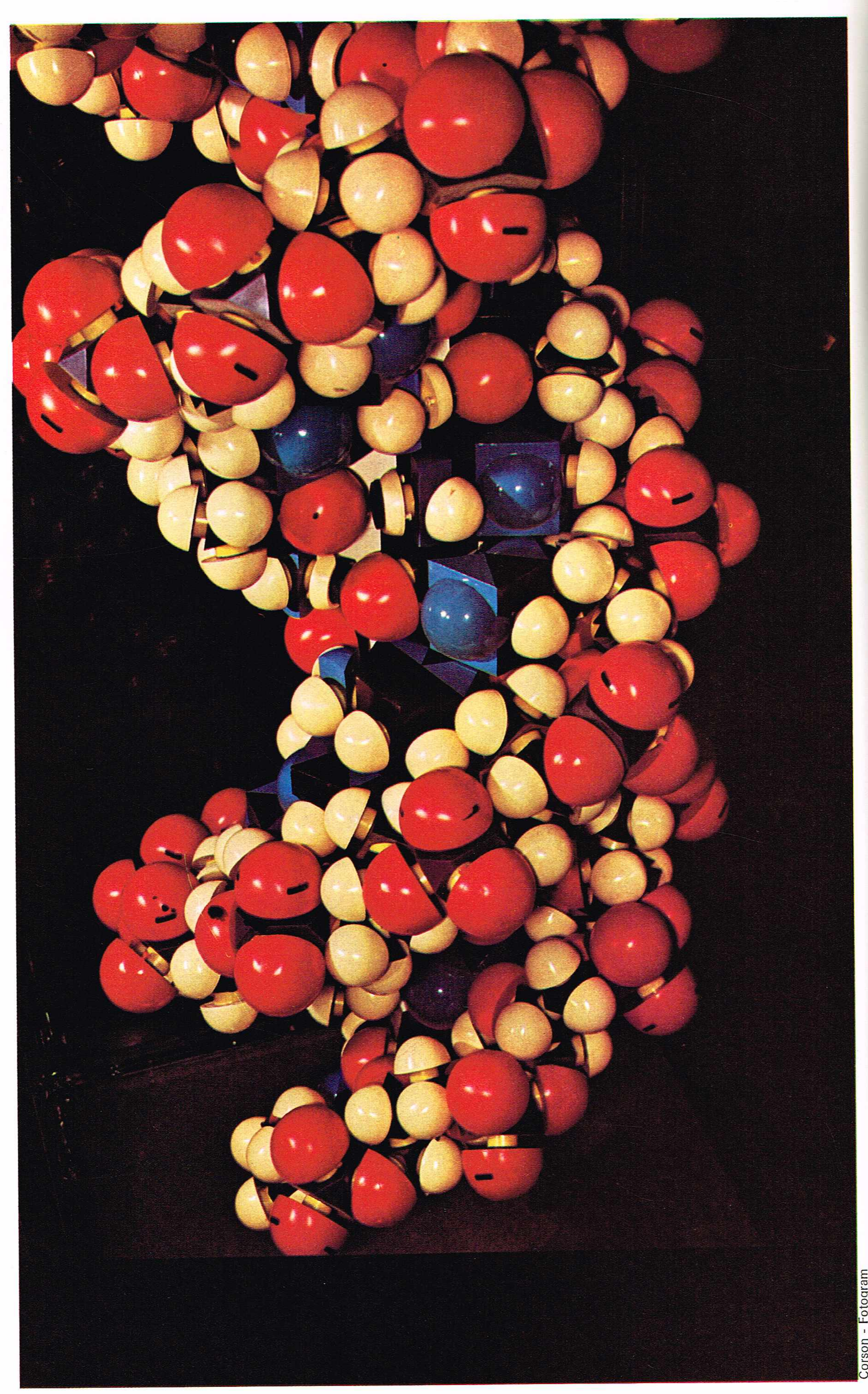
ACIDES NUCLÉIQUES (NUCLÉOTIDES)

acide adénylique (de la levure)

acide adénylique (des muscles)

acide guanylique acide uridylique acide cytidilique

◀ *En haut, formes cycliques de quelques dérivés de la* purine *et de la* pyrimidine*; en bas, des acides* nucléiques *(nucléotides) composés d'un hétérocycle azoté purique ou pyrimidique, d'un sucre (ribose ou désoxyribose) et d'une molécule d'acide phosphorique.*



▶ *Modèle de la molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique) : c'est une double hélice de deux chaînes polynucléotidiques reliées par des « ponts » hydrogène.*

Corson - Fotogram

PYRONES ET DÉRIVÉS

α-pyrone — coumarine — acide ellagique — γ-pyrone — chromone — flavone — isoflavone — xanthone — quercétine — α-pyranne — γ-pyranne — sel de pyrylium — chlorure de pélargonidine — chlorure de cyanidine

◀ *Formes cycliques de quelques* pyrones *et de leurs dérivés.*

Les **acides nucléiques** sont composés de sous-unités structurales ou *nucléotides*. Les nucléotides sont composés d'un hétérocycle azoté purique ou pyrimidique, d'un sucre à cinq atomes de carbone (pentose) et d'une molécule d'acide phosphorique.

Il existe deux types principaux d'acides nucléiques : les *acides ribonucléiques* (ARN) et les *acides désoxyribonucléiques* (ADN). Dans les premiers, les bases azotées sont l'adénine, la guanine, la cytosine et l'uracile ; le sucre est le ribose. Dans les seconds, l'uracile est remplacé par la thymine, et le sucre est le désoxyribose, un dérivé réduit du ribose. Les nucléotides sont unis par des liaisons diesterphosphoriques, formant ainsi de longues chaînes. Grâce à Watson, on sait que l'acide désoxyribonucléique, qui porte l'information nécessaire à la direction de la croissance et de la reproduction de la cellule (code génétique), est une double hélice de deux chaînes polynucléotidiques reliées par des « ponts » hydrogène.

Pyrones

Ces composés appartiennent au groupe des hétérocycles mais sont généralement traités avec les aromatiques en raison de l'importante délocalisation électronique par recouvrement π des orbitales des doubles liaisons de l'oxygène du cycle et du carbonyle. Elles doivent leur importance à leurs dérivés que l'on rencontre dans les composés naturels.

Ainsi, l'α-**pyrone** entre dans la constitution de stupéfiants, de médicaments et de colorants. La **coumarine (benzo α-pyrone)** se trouve dans le trèfle.

Les dérivés de la γ-**pyrone** sont plus nombreux. Les **chromones** (dérivés de la benzo γ-pyrone) se trouvent dans les pigments du règne végétal. La **flavone,** l'**isoflavone** et la **xanthone** constituent le squelette de base de certains colorants végétaux, contenus en particulier dans le bois de campêche. Les **anthocyanes** sont des dérivés de la flavone comportant dans leur molécule un groupe glucosidique. Ces pigments confèrent aux fleurs et aux fruits leurs couleurs.

Indigo

C'est un colorant naturel important qui entre dans le groupe des hétérocycles. On le trouve dans certains végétaux sous forme d'**indican** qui est un glucoside de l'hydroxy-3 indole. L'hydrolyse de l'indican fournit l'indoxyle (hydroxy-3 indole) qui s'oxyde ensuite à l'air pour donner l'**indigo** :

indigo

Quinones

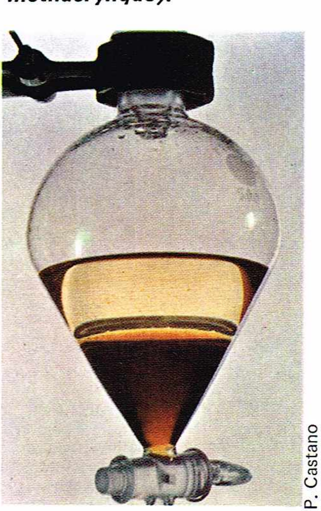
L'oxydation de l'**hydroquinone** et de la **pyrocatéchine** conduit à deux composés : la **para-** et l'**ortho-benzoquinone :**

Bien que n'ayant plus la structure aromatique du noyau benzénique, les quinones ont une stabilité supérieure à celle de dicétones cycliques. Ce sont des solides jaunes, volatils, d'odeur forte, et possédant des propriétés oxydantes. Les quinones peuvent être réduites en **diphénols** correspondants :

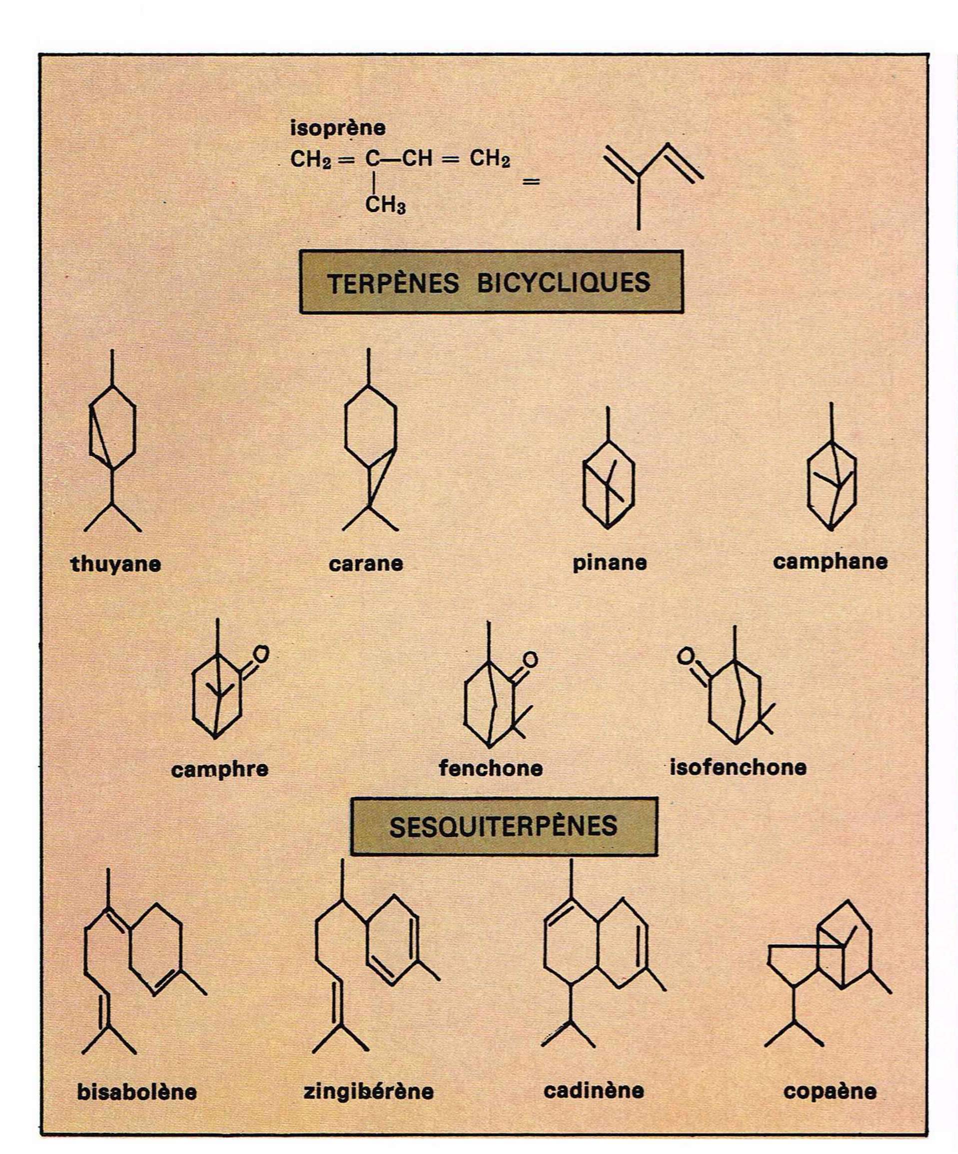
$$\text{quinone} + 2H^+ \underset{-2e}{\overset{+2e}{\rightleftharpoons}} \text{hydroquinone}$$

En fait, le système d'oxydoréduction décrit ci-dessus se complique de l'existence d'un complexe de transfert de charge entre une mole de quinone et une mole d'hydroquinone ; c'est la **quinhydrone.** Le système quinone-hydroquinone trouve une application comme révélateur photographique. Le développement de l'image consiste en une réduction des particules de bromure d'argent activées par la lumière :

▼ *L'*hydroquinone *est souvent utilisée pour ses propriétés antioxydantes, mélangée à diverses substances (ici à une résine méthacrylique).*



P. Castano





▲ *Formules cycliques de quelques* terpènes bicycliques *et* sesquiterpènes ; *ce sont des composés organiques considérés comme dérivant de la polymérisation de l'*isoprène.

(hydroquinone: OH / OH) $+ 2AgBr + 2OH^- \rightarrow$

(quinone: O / O) $+ 2Ag^0 + 2Br^- + 2H_2O$

La **naphtoquinone**, que l'on peut obtenir par oxydation du naphtalène, est un intermédiaire important pour la préparation des colorants, ainsi que l'anthraquinone, qui résulte de l'oxydation nitrique de l'anthracène :

(naphtalène) $\longrightarrow$ (naphtoquinone: O / O)

et :

(anthracène) $\longrightarrow$ (anthraquinone: O / O)

Terpènes - Terpénoïdes

Les terpènes sont des composés organiques caractérisés par la répétition d'un motif unitaire à 5 atomes de carbone qui les fait considérer comme dérivant de la polymérisation de l'isoprène :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—CH = CH_2.$$

Lorsque, sur le terpène répondant à cette définition, sont fixées des fonctions (alcool, cétone, etc.), on le classe dans les *terpénoïdes.*

Les terpénoïdes sont divisés en différents groupes selon le nombre d'unités isopréniques qui les composent. On distingue les hémiterpénoïdes (C_5), les monoterpénoïdes (C_{10}), les sesquiterpénoïdes (C_{15}), les diterpénoïdes (C_{20}), etc.

Les *terpènes* (composés en C_{10}) sont des hydrocarbures volatils présents dans de nombreuses essences végétales ; on les utilise en particulier en parfumerie. A ces terpènes vrais, il faut ajouter les alcools, aldéhydes, cétones et autres composés qui en dérivent. Parmi les terpènes les plus importants, on peut citer le **pinène,** principal constituant de l'essence de térébenthine, et le **camphre,** utilisé comme plastifiant et pour la synthèse de certains insecticides. Certains monoterpènes acycliques peuvent, en se cyclisant, se transformer en hydrocarbures aromatiques qui s'oxydent ensuite en phénols.

Les *sesquiterpènes* (composés en C_{15}) ont des structures aliphatiques, mono- ou polycycliques. Parmi les non-cycliques on peut citer le **farnésol,** dans les monocycliques le **bisabolène,** dans les bicycliques le **cadinène,** et dans les tricycliques l'α-**santalène.**

◀ ***L'acide abiétique** est un acide résinique résultant de l'isomérisation de la colophane (résine de pin), sous l'effet de la chaleur.*

J.-P. Bourret - Pitch

Parmi les *diterpènes* (composés en C_{20}), le **phytol** entre dans la constitution de la molécule de chlorophylle ; la **vitamine A** est constituée par une chaîne isoprénique fixée à un noyau β-ionone. Les **acides agathique** et **abiétique** sont des acides résiniques, le dernier résultant de l'isomérisation de la colophane (résine de pin) sous l'effet de la chaleur.

Parmi les *triterpènes* (composés en C_{30}) le **squalène** est extrait de l'huile de foie de requin, et l'**ambréine,** l'un des composants de l'ambre gris, est produit par le *spermaceti.*

A la catégorie des *tétraterpènes* (composés en C_{40}) appartiennent les colorants caroténoïdes, qui comprennent le **lycopène** (rouge), colorant des tomates, le **carotène** (jaune), colorant des carottes, et dont la structure s'apparente à celle de la vitamine A, la **zéaxanthine,** colorant jaune du maïs, la **fucoxanthine,** colorant des Algues, l'**astacine,** colorant des Crustacés, la **crocétine,** l'**auroxanthine,** etc.

Le **caoutchouc naturel** est un polyterpène acyclique de formule brute $(C_5H_8)_n$. Il résulte de la coagulation du latex de l'arbre à caoutchouc *(Hevea brasiliensis).* Sa formule développée :

$$\left[\begin{matrix} -CH_2 & & & & CH_2- \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C = C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ CH_3 & & & & H \end{matrix}\right]_n$$

correspond à la polyaddition en 1,4 de molécules d'isoprène. La chaîne hydrocarbonée étant toujours en position cis par rapport à la double liaison, il s'agit du polyisoprène 1,4 cis. La *guttapercha* et le *balata* sont constitués par du polyisoprène 1,4 trans et n'ont pas les

N. Cirani



◀ *Détail de l'exploitation d'un arbre à caoutchouc (du genre* **Hevea**) *; une coupelle collecte le* **latex** *qui sourd des incisions pratiquées sur l'écorce.*

▶ *Une des étapes de l'utilisation du* **latex** *pur : la mise en plaque (Ceylan).*



M. Sester - Pitch

propriétés élastomériques du caoutchouc naturel. L'hévéa ne synthétise pas son latex en partant d'isoprène, mais les chimistes ont pu, par polymérisation stéréorégulière de ce diène, obtenir industriellement un polyisoprène 1,4 cis en tout point semblable au caoutchouc naturel. A cause de la présence de doubles liaisons dans sa molécule, le polyisoprène est sensible à l'oxydation et se dégrade progressivement à l'air. On le stabilise avec des antioxydants. Par ailleurs, ses propriétés élastiques, en particulier son allongement et sa résistance à la traction, sont obtenues grâce à la vulcanisation, ou traitement par le soufre à chaud. Dans de nombreux usages, le caoutchouc naturel a été remplacé par des caoutchoucs synthétiques.

▼ *Une des étapes du traitement industriel du* **latex.**

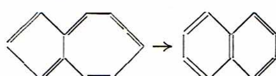


L. Ionesco - Réalités

Composés cycliques

Cycloheptane et dérivés

Ce sont des composés difficiles à synthétiser et sans utilisations, cependant certains d'entre eux présentent un certain intérêt théorique, c'est le cas de l'**azulène.** C'est un composé bicyclique, isomère du **naphtalène** dans lequel il se transforme par chauffage à l'abri de l'air au-dessus de 350 °C :



C'est un composé bleu foncé, ce qui lui a valu le nom d'azulène.

Tropolones

Ce sont des composés à caractère aromatique non benzénique présentant un cycle à 7 atomes de carbone. Ils ont été, à l'origine, extraits de produits naturels. Ainsi, l'essence du cèdre de Formose renferme de l'**isopropyl-4 tropolone.** La **tropolone** elle-même est un cycloheptatriène sur lequel sont fixées sur deux carbones voisins une fonction cétone et une fonction alcool. On peut la préparer avec un faible rendement par oxydation du tropilidène par le permanganate de potassium en milieu alcalin.

Cyclo-octane et dérivés

On peut synthétiser des cycles à 8 atomes de carbone soit à partir d'acétylène, soit à partir de butadiène. La synthèse de Reppe du **cyclo-octatétraène** consiste à faire réagir l'acétylène vers 50 °C en présence d'un catalyseur à base de nickel :

$$4HC \equiv CH \xrightarrow{Ni(CN)_2}$$

C'est un composé jaune intense qui, bien qu'ayant une structure rappelant celle du benzène, n'a pas de caractère aromatique. Sa formule n'est pas plane, et deux liaisons non adjacentes peuvent être suffisamment voisines l'une de l'autre dans l'espace pour former un complexe avec les métaux de transition. C'est par des catalyseurs du type Ziegler-Natta, semblables à ceux qui permettent la polymérisation stéréorégulière du butadiène, que l'on peut doubler ce dernier en **cyclo-octadiène-1,5**

$$2CH_2 = CH—CH = CH_2 \xrightarrow[\text{du titane}]{\text{complexe}}$$

Cyclododécane et dérivés

Certains catalyseurs à base de complexes du nickel permettent de former un cycle à 12 atomes de carbone comme le **cyclododécatriène-1, 5, 9** à partir du butadiène :

$$3CH_2 = CH—CH = CH_2 \xrightarrow[\text{du nickel}]{\text{complexes}}$$

cyclododécatriène-1, 5, 9

L'hydrogénation de ce cycle conduit au **cyclododécane** qui est le point de départ de la synthèse du Nylon 12 en passant par le lauryllactame.

Composés cycliques supérieurs

Les **annulènes** sont des polyènes cycliques conjugués à nombre important d'atomes de carbone. Une méthode élégante pour obtenir l'annulène à 18 atomes de carbone consiste à cycliser trois molécules d'hexadiyne-1,5, à isomériser et à hydrogéner les triples liaisons du cycle en liaisons doubles.

Les composés organométalliques

Ce sont des substances organiques possédant des liaisons carbone-métal. Leur importance est due à leurs grandes possibilités réactionnelles et à leur utilisation comme catalyseurs. La réactivité des composés organométalliques dépend de la nature plus ou moins ionique de la liaison métal-carbone. Cette liaison est pratiquement ionique dans l'acétylure de sodium ; elle est covalente dans le plomb tétraéthyle.

Les organo-alcalins

Les organo-alcalins sont préparés par action d'un halogénure organique sur le métal lui-même. C'est ainsi que l'on prépare le **butyl-lithium** :

$$C_4H_9—Br + 2Li \rightarrow C_4H_9Li + LiBr.$$

On opère en général dans l'éther. Il faut éviter la présence d'eau ou d'autres composés protoniques susceptibles de décomposer l'organo-alcalin. On peut aussi substituer un hydrogène « acide » d'un hydrocarbure par le métal d'un organo-alcalin moins acide. C'est ainsi que l'on prépare le **benzyl-sodium** :

$$C_6H_5—CH_3 + R—Na \rightarrow C_6H_5CH_2Na + RH.$$

Les organosodiques et les organolithiens sont utilisés comme catalyseurs de polymérisation des diènes conjugués.

Les organomagnésiens

Les composés organomagnésiens, encore appelés réactifs de Grignard, du nom de celui qui les a découverts (prix Nobel en 1912), sont des composés mixtes organiques et halogénés du magnésium. On les obtient par action d'un halogénure organique en solution dans l'éther sur du magnésium en tournures :

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{éther}} RMgX.$$

L'éther n'est pas un solvant totalement inerte dans la réaction ; ses molécules sont coordonnées au magnésium par l'intermédiaire des doublets électroniques libres sur l'oxygène.

Les réactions des réactifs de Grignard sont très nombreuses. Ils réagissent avec les composés à hydrogène mobile (alcools, acétylène, amines, etc.). Ils s'additionnent aux groupements carbonyles des aldéhydes et des cétones. Ainsi, l'addition aux aldéhydes suivie d'hydrolyse fournit des alcools secondaires :

$$RMgX + R'—CHO \rightarrow RR'CHOMgX \rightarrow RR'CHOH.$$

Ils s'additionnent aux nitriles, et l'hydrolyse de leur produit d'addition conduit à une cétone en passant par l'imine, etc.

RÉACTIONS DES ORGANOMAGNÉSIENS

1° Préparation du réactif :

$CH_3X + Mg \rightarrow CH_3MgX$

2° Synthèses d'hydrocarbures à partir d'alcools, dérivés halogénés, etc. :

a) $CH_3MgX + CH_3OH \rightarrow CH_3—CH_3 + MgX(OH)$

b) $CH_3MgX + CH_2 = CH—CH_2X \rightarrow CH_2 = CH—CH_2—CH_3 + MgX_2$

c) $CH \equiv CH + C_2H_5MgX \rightarrow CH \equiv C—MgX + CH_3—CH_3$

$CH \equiv C—MgX + CH_3X \rightarrow CH \equiv C—CH_3 + MgX_2$

3° Synthèse des acides :

$$CH_3MgX + CO_2 \rightarrow CH_3—C(=O)—OMgX \xrightarrow{H_2O} CH_3—C(=O)—OH + MgX(OH)$$

4° Synthèse des alcools à partir d'aldéhydes, cétones ou esters :

$$CH_3MgX + CH_3—C(=O)—H \rightarrow CH_3—CH(OMgX)—CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3—CH(OH)—CH_3 + MgX(OH)$$

5° Synthèse d'alcools à partir d'époxydes :

$$CH_3MgX + CH_2—CH_2 \text{ (époxyde, pont O)} \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—OMgX \xrightarrow{H_2O} CH_3—CH_2—CH_2OH + MgX(OH)$$

◀ *Schéma des diverses* **réactions des organomagnésiens.**

Les organo-aluminiques

Ils doivent leur importance industrielle actuelle aux travaux de K. Ziegler. Ce sont des trialkylaluminiques comme l'**aluminium triéthyle** ou des chloroalkylaluminiques comme le **chlorodiéthylaluminium** et le **dichloroéthylaluminium.** Ce sont des composés électroniquement déficients qui peuvent exister sous forme de dimères, par exemple le **chlorodiméthylaluminium** :

$$\begin{array}{ccccc} H_3C & & Cl & & CH_3 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & Al & & Al & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H_3C & & Cl & & CH_3 \end{array}$$

ou qui peuvent se coordiner avec certains solvants comme les éthers :

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & C_2H_5 & \\ & | & & \diagup & \\ C_2H_5— & Al & : & O & \\ & | & & \diagdown & \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

Les alkylaluminiques, de faible masse moléculaire, sont spontanément inflammables à l'air; ils réagissent violemment avec l'eau et avec l'oxygène.

Ils peuvent fixer plusieurs molécules d'éthylène pour former des alkylaluminiques supérieurs :

$$AlR_3 + 3nCH_2 = CH_2 \rightarrow Al[(CH_2—CH_2)_n\ R]_3$$

Par chauffage, ces alkylaluminiques à longue chaîne fournissent une oléfine à $2n + 2$ atomes de carbone et régénèrent l'alkylaluminique. Ce processus, découvert par K. Ziegler, est utilisé industriellement pour la synthèse d'oléfines à chaîne linéaire et à nombre pair d'atomes de carbone. Si l'alkylaluminique à longue chaîne est traité par l'oxygène, il se forme un alcoolate d'aluminium, qui, hydrolysé, fournit un alcool linéaire et de l'alumine :

$$Al\ [(CH_2—CH_2)_n\ CH_2—CH_3]_3 + 3/2O_2 \rightarrow Al\ [O\ (CH_2—CH_2)_n\ CH_2—CH_3]_3$$

$$\downarrow H_2O$$

$$Al\ (OH)_3 + 3HO\ (CH_2—CH_2)_n—CH_2—CH_3$$

Les organo-aluminiques sont aussi utilisés pour la préparation de catalyseurs de polymérisation stéréospécifique des oléfines et des diènes conjugués (catalyseurs Ziegler-Natta). Dans ce cas, ils sont associés dans des complexes avec certains métaux de transition comme le titane, le nickel, le vanadium, etc.

Plomb tétraéthyle et plomb tétraméthyle

Ces deux composés organométalliques sont utilisés comme agents antidétonants dans les essences. On les prépare par action du chlorure d'éthyle (ou de méthyle) sur l'alliage plomb-sodium :

$$4C_2H_5Cl + 4PbNa \rightarrow (C_2H_5)_4\ Pb + 4NaCl + 3Pb.$$

Ces organométalliques ne sont pas additionnés seuls à l'essence, mais avec du dibromo-éthane (éthyl fluid), la fonction du dibromo-éthane étant de solubiliser les oxydes de plomb qui se forment au moment de la combustion de l'essence et qui seraient néfastes pour le moteur.

Parmi les autres composés organométalliques, on peut citer le **chlorure d'éthylmercure,** qui présente des propriétés fongicides.

BIBLIOGRAPHIE

CRAM D.J. et HAMMOND G.S., *Chimie organique,* Gauthier-Villars, Paris, 1965. - GOULD E.S., *Mechanism and Structure in Organic Chemistry,* Holt-Rinehart et Winston, 1960. - JONES D.G., *Chemistry and Industry,* Clarenton Press, Oxford, 1967. - LOZAC'H N., *la Nomenclature en chimie organique,* Paris, 1967. - ROBERTS J.D. et CASERIO M.C., *Chimie organique moderne,* Édiscience, Paris, 1968. - ROCHOW E.G., *Organometallic Chemistry,* Reinhold, New York, 1964. - ROCHOW E.G., FLECK G., BLACKBURN T.R., *Chemistry Molecules that Matter,* Hold, Rinehart et Winston, New York, 1974. - SAMUEL D.M., *Industrial Chemistry, Organic,* The Royal Institute of Chemistry, London, 1972.

ANALYSE CHIMIQUE

L'*analyse chimique* est la décomposition d'une substance en ses constituants. Mais, plus communément, on emploie ce terme pour désigner l'ensemble des procédés auxquels il est nécessaire de soumettre une substance de composition inconnue pour en identifier les éléments constitutifs et déterminer les quantités de chacun d'eux. Mais l'analyse chimique est appelée à résoudre d'autres problèmes, comme la détection de la présence d'une substance donnée dans une solution, un solide ou un gaz, la détermination des quantités d'impuretés ou d'eau dans un échantillon, etc.

L'analyse chimique est donc une étape obligatoire dans l'étude d'un composé; elle s'impose de manière absolue dans toutes les branches de l'industrie chimique. Aussi les grandes et les moyennes entreprises chimiques ainsi que les laboratoires de recherche possèdent-ils pratiquement toujours un service d'analyse. Il existe en outre des laboratoires spécialisés, auxquels les petits établissements et les particuliers confient leurs analyses.

La *chimie analytique* étudie les procédés d'analyse, leurs applications aux différents problèmes, les erreurs inhérentes à chacun d'eux, et les instruments qu'il convient d'utiliser. Des analyses spéciales, comme celles relatives à certaines matières premières et à certains produits industriels, sont généralement du domaine de la chimie appliquée.

Laissant de côté les méthodes d'analyse qui relèvent d'une haute spécialisation, nous décrirons ici, dans ses lignes essentielles, l'analyse chimique et donnerons un aperçu de son développement actuel.

Parmi les problèmes qui se présentent au spécialiste de l'analyse chimique, deux revêtent une importance fondamentale : la détermination de la *nature* des éléments qui entrent dans la composition d'un échantillon et la détermination de la *quantité* de chacun d'eux. Aussi distingue-t-on tout naturellement l'**analyse qualitative** et l'**analyse quantitative.** Nous consacrerons à chacune de ces branches un développement séparé, tout en rappelant que, de nos jours, de nombreux instruments ou procédés d'analyse permettent des déterminations qualitatives et quantitatives presque simultanées.

Analyse qualitative

L'analyse qualitative a pour but de déterminer les éléments qui entrent dans la composition de l'échantillon examiné. Mais les modes de combinaison des éléments sont très divers; c'est la raison pour laquelle on a mis au point des procédés analytiques permettant l'identification d'un certain nombre d'ions et de molécules simples. Ainsi, en présence d'un échantillon de phosphate de magnésium et d'ammonium hexahydraté, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$, contenant les éléments magnésium, azote, phosphore, oxygène et hydrogène, on ne procède pas à l'identification de ces éléments, mais à celle du cation Mg^{++}, de l'anion PO_4^{---} et des molécules d'eau et d'ammoniac. Ainsi, en identifiant seulement quatre espèces chimiques au lieu de cinq éléments, il est possible d'avoir une idée beaucoup plus complète de la nature de l'échantillon.

Il convient toutefois de noter que, dans ce type d'analyse, on ne peut distinguer un échantillon constitué de sulfate de potassium et de carbonate de sodium d'un autre contenant du carbonate de potassium et du sulfate de sodium. Dans les deux cas, en effet, nous identifierons les cations sodium et potassium et les anions sulfate et carbonate, mais nous ne serons absolument pas en mesure de préciser comment ceux-ci sont combinés entre eux.

Les méthodes classiques d'analyse qualitative comprennent une série d'essais par voie sèche et par voie humide.

Les *essais par voie sèche* constituent les essais préliminaires, que l'on effectue sur la substance telle quelle; ils consistent à étudier le comportement de l'échantillon au chauffage (en présence ou non de carbone), à observer les éventuelles colorations que l'échantillon donne à la flamme, etc.

Les *essais par voie humide* exigent, en revanche, la dissolution de la substance, dans l'eau ou dans des acides,

ou la décomposition de celle-ci ; en général, une analyse systématique complète comporte la préparation de deux solutions, l'une acide pour la recherche des cations, l'autre basique pour celle des anions. L'analyse de la solution acide s'effectue selon un schéma dont les grandes lignes sont codifiées *(procédé systématique)*, qui conduit à séparer les cations en groupes analytiques distincts, chaque groupe étant ensuite traité de manière différente lors des réactions d'identification de chaque composant. Ce procédé, qui comporte plusieurs variantes, est aujourd'hui relativement peu employé, sauf à des fins didactiques, mais il possède le mérite indiscutable de grouper de nombreuses réactions caractéristiques, susceptibles de se révéler utiles, même en dehors du contexte systématique.

Dans l'analyse qualitative, l'idéal serait de disposer, pour chaque élément, de réactions caractéristiques rapides, se produisant toujours en présence de l'élément considéré et jamais en présence des autres *(réactions spécifiques)*. Certaines de ces réactions d'identification peuvent être obtenues avec des réactifs organiques ; en particulier, on utilise souvent des indicateurs en papier, qui prennent une coloration précise en présence de certains ions. Cette « spécificité » doit s'accompagner d'une « sensibilité » élevée, c'est-à-dire que la réaction doit se produire même en présence de très petites quantités d'éléments ou d'ions.

Généralement, les réactions les plus caractéristiques, donc les plus utiles, sont celles qui se produisent avec formation de précipités, avec apparition d'une coloration, ou encore avec dégagement de gaz facilement identifiables (par exemple à l'odeur).

Analyse par voie sèche

Les essais analytiques par voie sèche, qui, comme nous l'avons dit, n'impliquent pas la mise en solution de la substance, ne sont pas systématiques. Ils présentent néanmoins un grand intérêt, car ils permettent l'identification d'un grand nombre de substances, même présentes en très petites quantités, avec une rapidité remarquable et souvent une grande sensibilité ; en outre, ils donnent des indications utiles pour la mise en œuvre du procédé systématique de l'analyse. Par conséquent, les essais par voie sèche sont presque toujours effectués au début d'une analyse qualitative. Les principaux (dont quelques-uns sont intéressants aussi pour la détection de certains minéraux) sont les essais en tube fermé (avec ou sans addition de réactifs), en tube ouvert, à la flamme, avec des perles, ou sur charbon.

Essais en tube fermé

Un peu de la substance à étudier placée dans un *tube de verre* est chauffée lentement. Il peut se produire des modifications physiques significatives de la substance : la fusion, par exemple, peut être l'indice de la présence de sels de métaux alcalins ; la carbonisation se produit lorsque des substances organiques sont présentes. Certaines modifications de couleur peuvent avoir également une valeur indicative. Le dégagement de vapeur d'eau, qui se condense sur les parois froides vers l'extrémité supérieure de l'éprouvette, indique la présence de sels hydratés.

Il peut y avoir aussi dégagement de gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré, tous incolores, et dont quelques-uns sont identifiables par des essais spécifiques, d'autres simplement à l'odeur. Parmi les gaz colorés susceptibles de se dégager, on trouve le bioxyde d'azote et le brome, de couleur rouge foncé, l'iode, de couleur violette.

Il existe aussi des substances qui se subliment sur les parois froides : par exemple, un sublimé blanc peut indiquer la présence de sel d'ammonium, de mercure ou des trioxydes d'arsenic et d'antimoine ; un sublimé jaune-orangé est dû généralement à la présence de soufre ou de trisulfure d'arsenic ; des sublimés gris ou noirs indiquent la présence de mercure, d'arsenic, d'antimoine, d'iode (qui donne en outre des vapeurs violettes), à l'état élémentaire.

Essais en tube ouvert

Par *tube ouvert*, on entend un tube coudé à angle obtus et dont les deux extrémités sont ouvertes. Les réactions qu'on y observe, en le chauffant, sont les mêmes que celles que nous venons d'indiquer, mais la forme du tube provoque à l'intérieur de celui-ci un courant d'air, qui agit comme oxydant. Cet essai est particulièrement adapté pour l'identification de gaz, alors que les essais en tube fermé sont supérieurs en ce qui concerne la formation de sublimés ; toutefois, certains sublimés peuvent être reconnus, même au moyen d'un essai en tube ouvert.

Essais à la flamme

Pour la réalisation de ces essais particulièrement importants, on utilise un *bec Bunsen*, alimenté au gaz de ville ; le bec Bunsen peut fonctionner en brûlant un courant de gaz (flamme réductrice), ou bien, lorsqu'on désire des températures plus élevées, un courant de gaz et d'air, ce dernier étant introduit par une ouverture spéciale pratiquée à la base de l'instrument (flamme oxydante). La chaleur de la flamme provoque l'excitation thermique de certains éléments, qui, en revenant à l'état initial d'énergie, émettent des radiations lumineuses de longueur d'onde caractéristique, ce qui peut donner à la flamme une coloration particulière, très utile pour la détermination qualitative (mais aussi quantitative) des éléments.

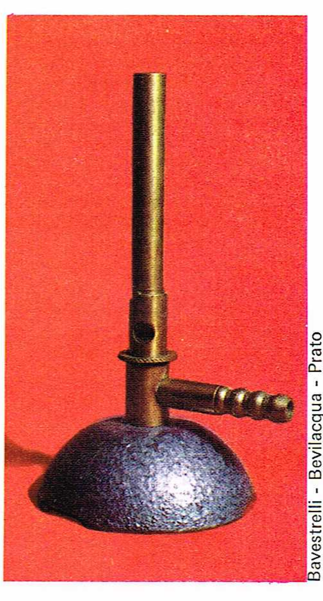
Pour l'exécution pratique de l'expérience, on utilise un mince *fil de platine*, soudé à l'extrémité d'une baguette de verre. On trempe le fil dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis on s'en sert pour recueillir un peu de substance, qu'on porte sur la flamme. Celle-ci prendra des colorations caractéristiques : elle sera d'un jaune intense et persistant pour le sodium, d'un violet clair pour le potassium et l'ammonium, d'un rouge présentant des tonalités légèrement différentes pour le lithium, le strontium et le calcium, verte pour le bore, vert-bleu pour le cuivre, vert jaunâtre pour le baryum, bleu livide pour l'antimoine, l'arsenic, le plomb, et le mercure.



T. Poggio

▲ ***Exemple de recherche des iodures ; l'addition d'un oxydant (ici de $K_2Cr_2O_4$) et le chauffage provoquent la sublimation de l'iode, qui se manifeste par l'apparition d'une coloration violet foncé.***

▼ ***Un* bec Bunsen *(musée d'Histoire naturelle de Milan).***



Bavestrelli - Bevilacqua - Prato

▶ *Laboratoire de recherches pétrographiques et géochimiques : ici, analyse chimique des roches par les méthodes de la* **voie humide.**



C.N.R.S.

L'extrême sensibilité de ces essais fait même apparaître les colorations caractéristiques d'éléments présents uniquement à l'état de traces ou d'impuretés ; cela est particulièrement valable pour le sodium, dont la flamme est très intense et persistante.

Essais avec les perles

Certains sels, plus particulièrement le borax et le phosphate monoacide de sodium et d'ammonium, se transforment, par fusion partielle à la flamme, en de nouveaux sels qui forment des masses sphériques vitreuses, incolores et transparentes, appelées *perles*. En présence de certaines substances, ces perles prennent des colorations caractéristiques, utilisées pour l'identification de quelques éléments chimiques.

Pour exécuter l'essai, il faut d'abord former la perle, en faisant fondre, à l'extrémité du fil de platine, recourbé en forme d'anneau, un peu de borax ou de phosphate. On refroidit la perle, on y dépose une très petite quantité de la substance à examiner et on la fait fondre à nouveau à la flamme oxydante ou réductrice (les essais à la flamme oxydante sont plus faciles et plus révélateurs), en ajoutant éventuellement des réactifs particuliers. La perle prend une coloration vert-bleu pour le cuivre, jaune (au borax) ou verte (au phosphate) pour le chrome, violette pour le manganèse, jaune brunâtre pour le fer, bleue pour le cobalt, rouge-violet pour le nickel. Mais un excès de substance provoque le dépôt d'oxydes métalliques à la surface, et la couleur devient trop foncée pour pouvoir être reconnue avec certitude.

Essais sur charbon

Pour ce type d'essais, on utilise des *tablettes de charbon de bois*, très poreuses ; la substance mélangée avec du carbonate de sodium, qui agit comme fondant, est placée dans un creux du charbon ; sur la flamme, le charbon opère la réduction des substances fondues, qui se rassemblent en sphérules, en paillettes ou en auréoles, tandis que les fractions infusibles forment des scories. On rend la flamme plus chaude en y insufflant de l'air à l'aide d'une mince canule métallique. On peut utiliser des flammes oxydantes ou réductrices. Une certaine expérience et, souvent, des essais de comparaison avec des substances connues sont nécessaires pour une appréciation correcte des résultats.

Analyse par voie humide

Après avoir mis en solution la substance à examiner, on procède, comme nous l'avons déjà indiqué, à la recherche des anions et à celle des cations, cette dernière ayant une importance prédominante.

Recherches des cations

Le procédé systématique consiste à précipiter les cations par groupes en utilisant des réactifs appropriés (dits *réactifs de groupe*), dans un ordre étudié, de telle manière que chaque agent précipitant puisse être éliminé après la précipitation du groupe qu'il sert à identifier, évitant ainsi qu'il ne gêne la poursuite de l'analyse. Les réactifs précipitants et les groupes dans lesquels sont répartis les cations sont donnés dans le tableau suivant :

Groupe I : Pb (II), Hg (I), Ag (I). Réactif : *acide chlorhydrique*.

Groupe II : Pb (II), Hg (II), Bi (III), Cu (II), Cd (II), As (III), Sb (III), Sn (II).
Réactif : *hydrogène sulfuré* (libéré *in situ* par chauffage du thioacétamide).

Groupe III : Fe (III), Al(III), Cr (III), Mn (II).
Réactif : *hydroxyde d'ammonium*.

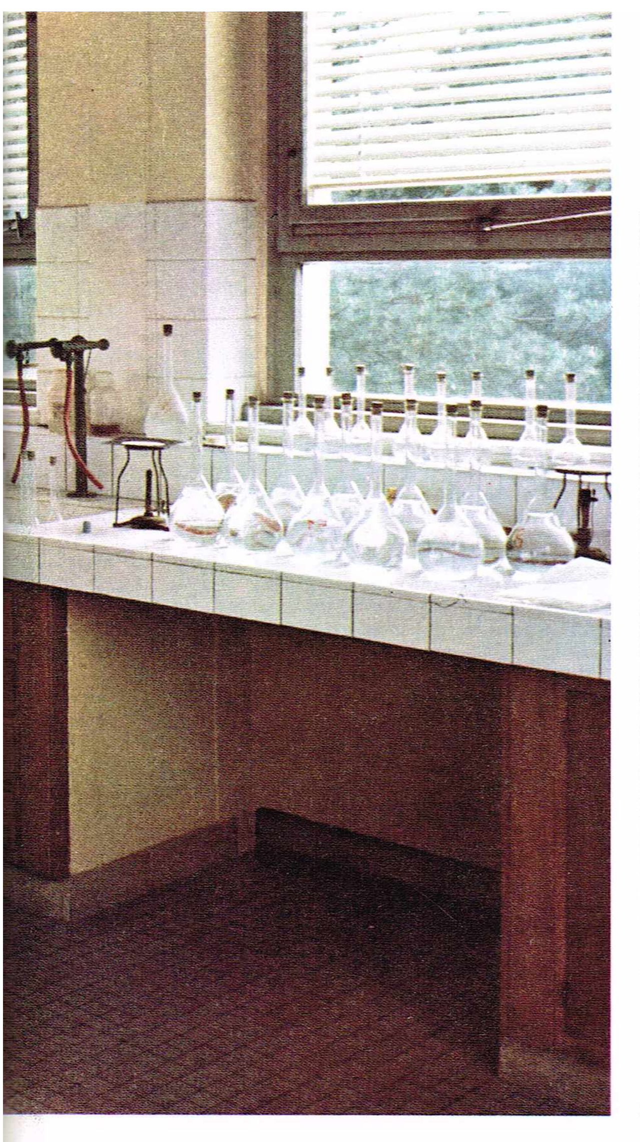
Groupe IV : Mn (II), Zn (II), Co (II), Ni (II).
Réactif : *sulfure d'ammonium*.

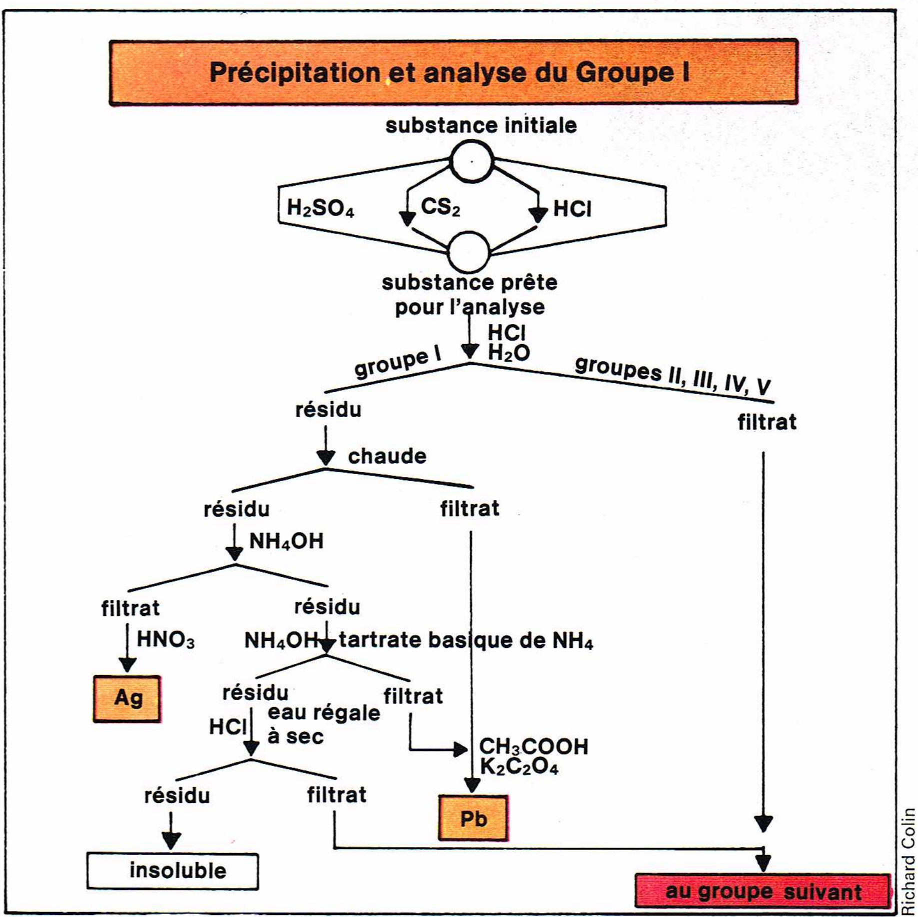
Groupe V : Ba (II), Sr (II), Ca (II).
Réactif : *carbonate d'ammonium*.

Groupe VI : Mg (II), K (I), Na (I), Li (I) et NH_4^+.

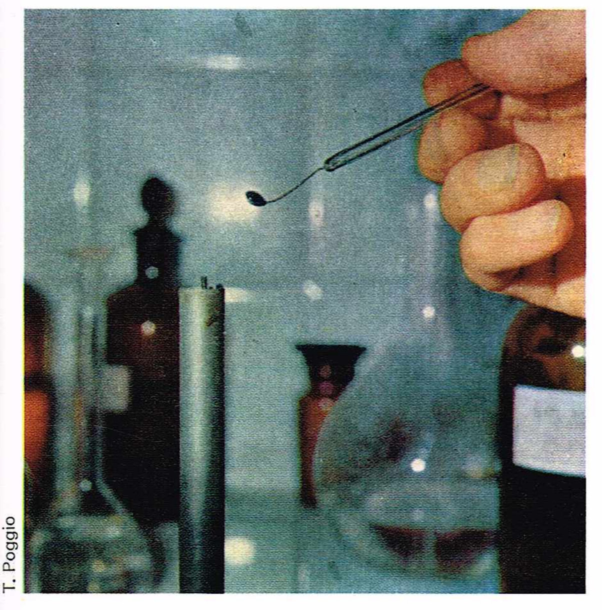
Ce dernier groupe n'exige pas de réactifs spéciaux, car il constitue le résidu des réactions précédentes ; il est rarement analysé à ce stade ; les différents cations qui en font partie sont habituellement recherchés par voie sèche.

Pour la dissolution de l'échantillon, on utilise, dans l'ordre : l'eau, l'acide chlorhydrique dilué, puis l'acide nitrique ou l'eau régale. Si, après ces traitements, il subsiste un résidu non dissous, celui-ci est décomposé,

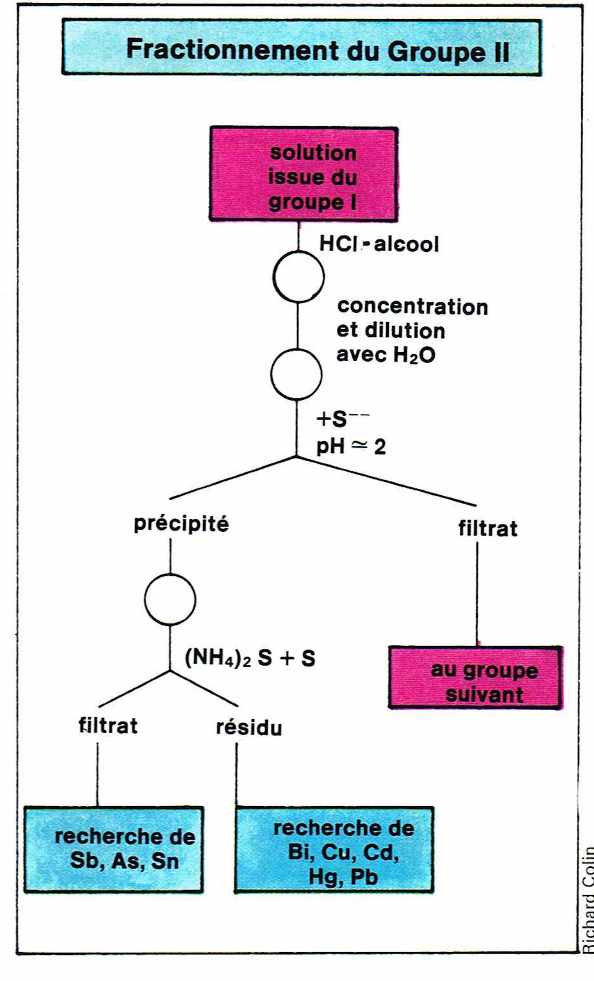




▲ *Schéma illustrant la recherche des cations du groupe I.*



T. Poggio



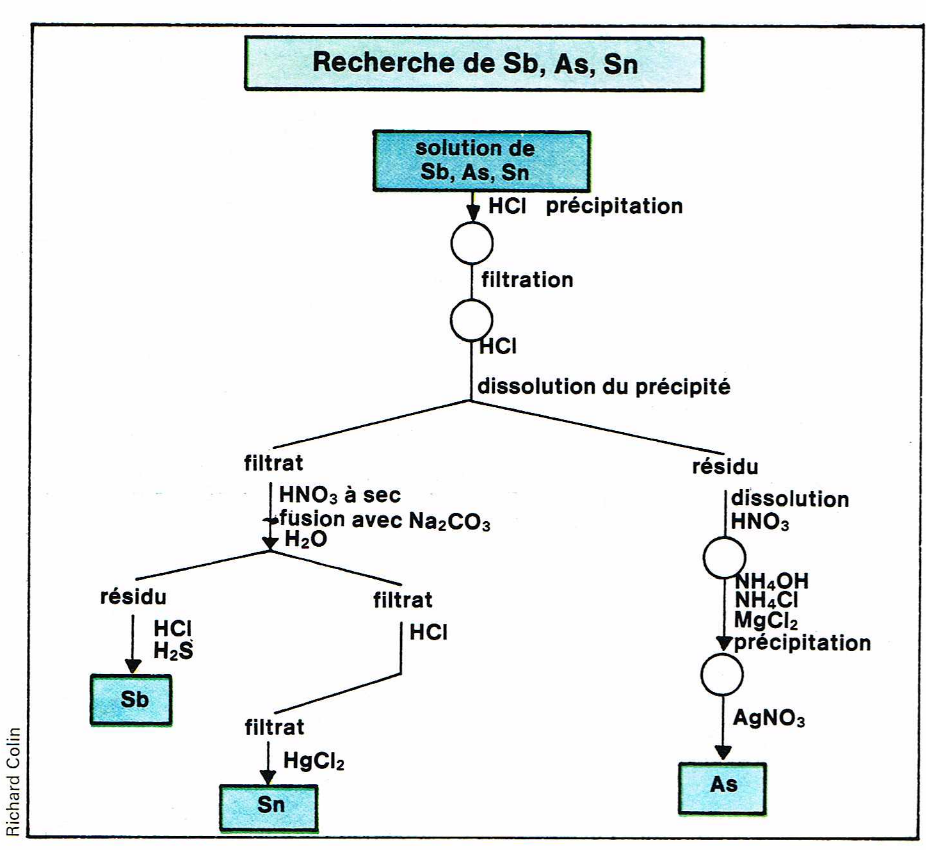
◀ *A gauche, parmi les nombreuses méthodes de l'analyse qualitative par voie sèche, on compte les essais avec les perles. Cette photographie illustre un exemple d'essai avec perles de borax; la coloration bleue de la perle révèle la présence de cobalt. A droite, schéma illustrant le fractionnement des cations du groupe II.*

puisqu'il ne peut être porté en solution d'une autre manière. D'éventuelles substances organiques et des dérivés du cyanogène perturbent le bon déroulement de l'analyse et doivent donc être détruits avant cette opération.

La solution ainsi obtenue est traitée successivement par les réactifs de groupe; à chaque stade, le précipité est séparé par filtration ou centrifugation (cette dernière est préférable si la technique suivie est celle de la semi-microanalyse, qui exige peu de substance).

Précipitation des groupes analytiques

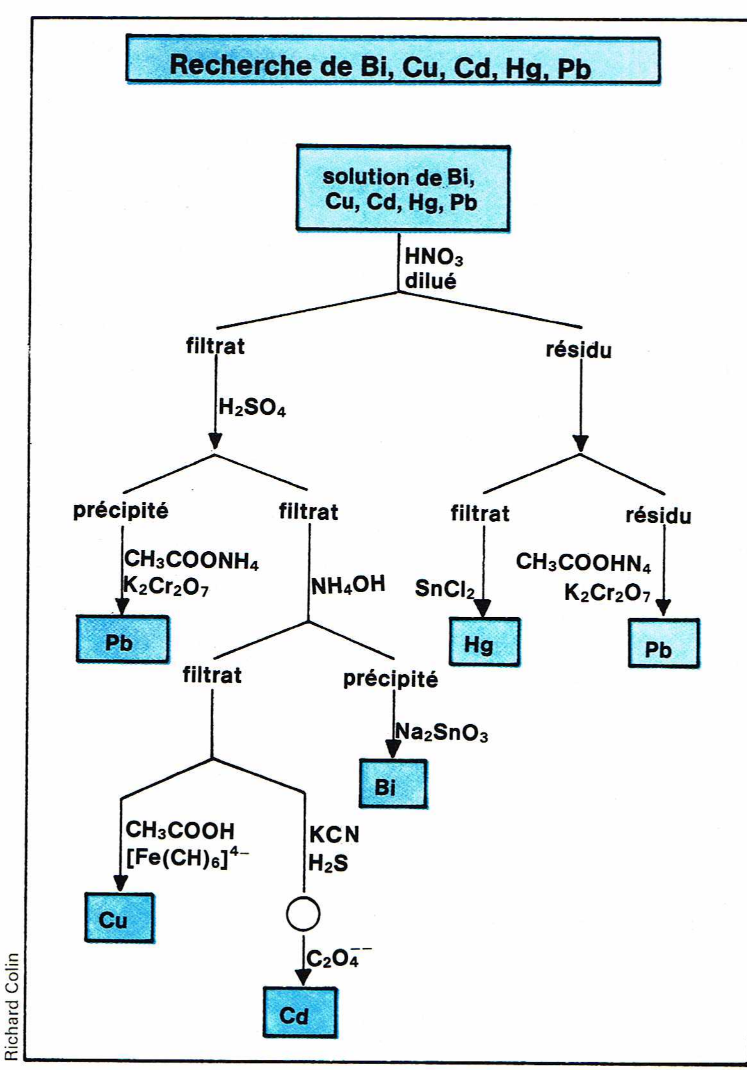
● *Groupe I.* En traitant le mélange examiné par l'acide chlorhydrique aqueux, on obtient la dissolution complète, sauf pour les cations du groupe I et pour l'éventuel résidu insoluble, qui est traité à part.

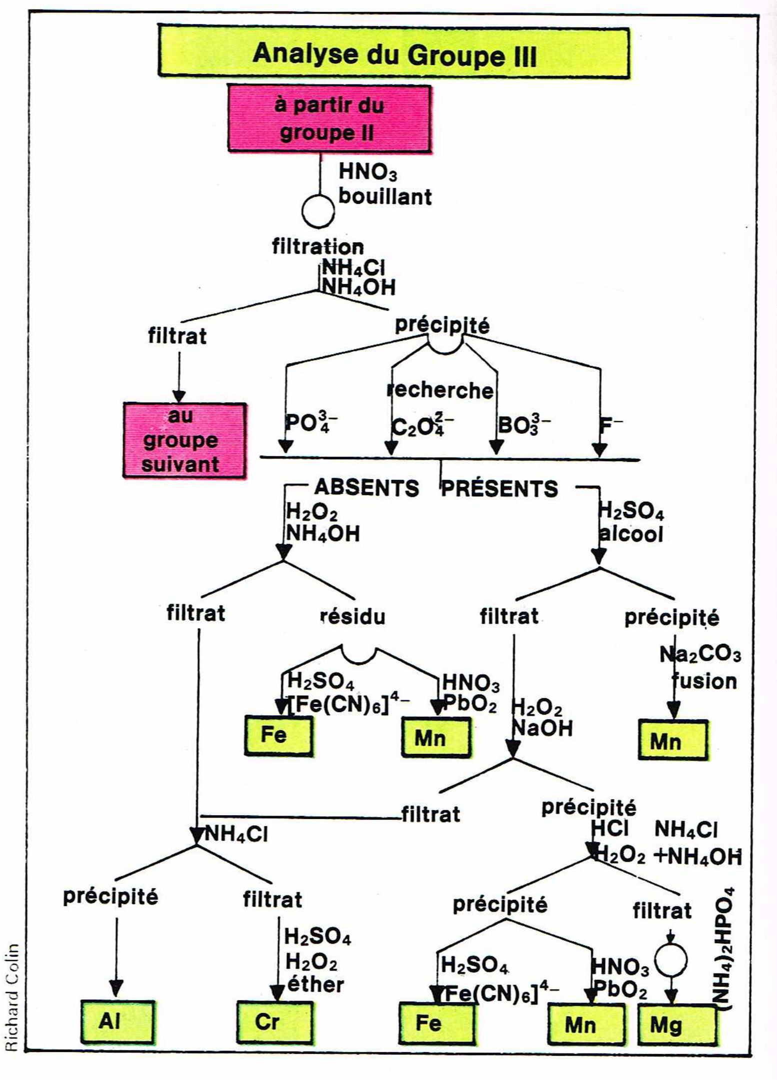


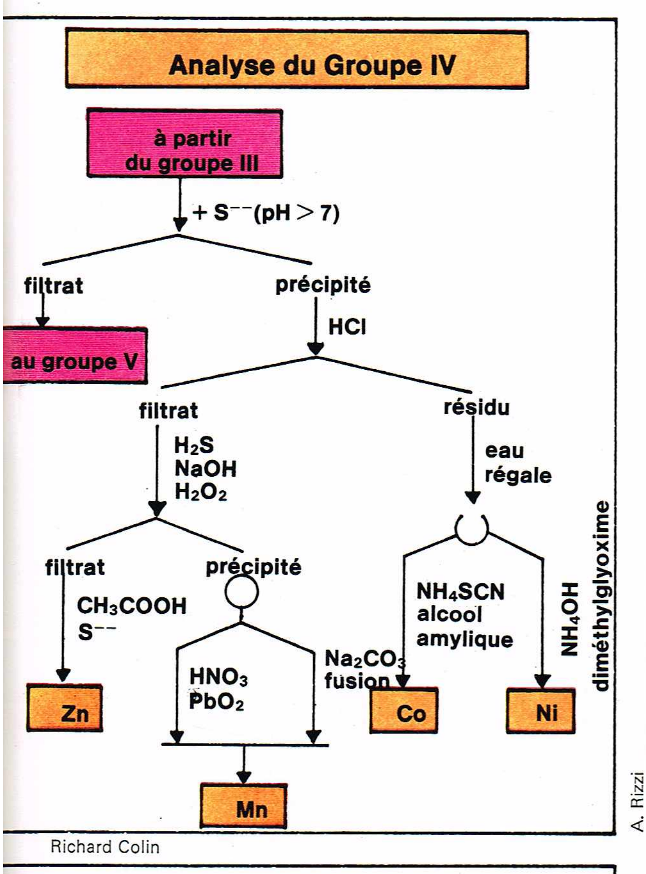
- *Groupe II*. La précipitation du groupe II est une des opérations les plus délicates du procédé, puisque son issue dépend étroitement du pH de la solution, qui doit être bas, afin de ne pas provoquer la précipitation des sulfures solubles dans les acides (ceux du groupe IV), mais pas trop, sinon la précipitation ne serait pas quantitative pour les sulfures du groupe II. On débute généralement à pH 0,5, pour atteindre progressivement pH 2 afin de s'assurer que la précipitation est complète ; la mesure du pH s'effectue à l'aide de *papiers indicateurs*. Au lieu de l'hydrogène sulfuré, qui est un gaz toxique, on préfère employer le thiocétamide, réactif organique qui, par chauffage, se décompose facilement en formant *in situ* de l'hydrogène sulfuré. Les précipités ont une couleur légèrement différente de celle obtenue avec l'hydrogène sulfuré. Le thioacétamide est facilement oxydé par l'acide nitrique, avec formation de soufre, et il est facile de l'éliminer avant la poursuite de l'analyse.

En présence de chromates, de permanganates et d'autres substances fortement oxydantes, il peut se former du soufre durant la précipitation du groupe II ; dans ce cas, il convient de réduire d'abord ces substances et de n'ajouter le thioacétamide qu'ensuite. Dans le groupe II précipitent le mercure, le plomb, le bismuth, le cuivre, le cadmium, l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

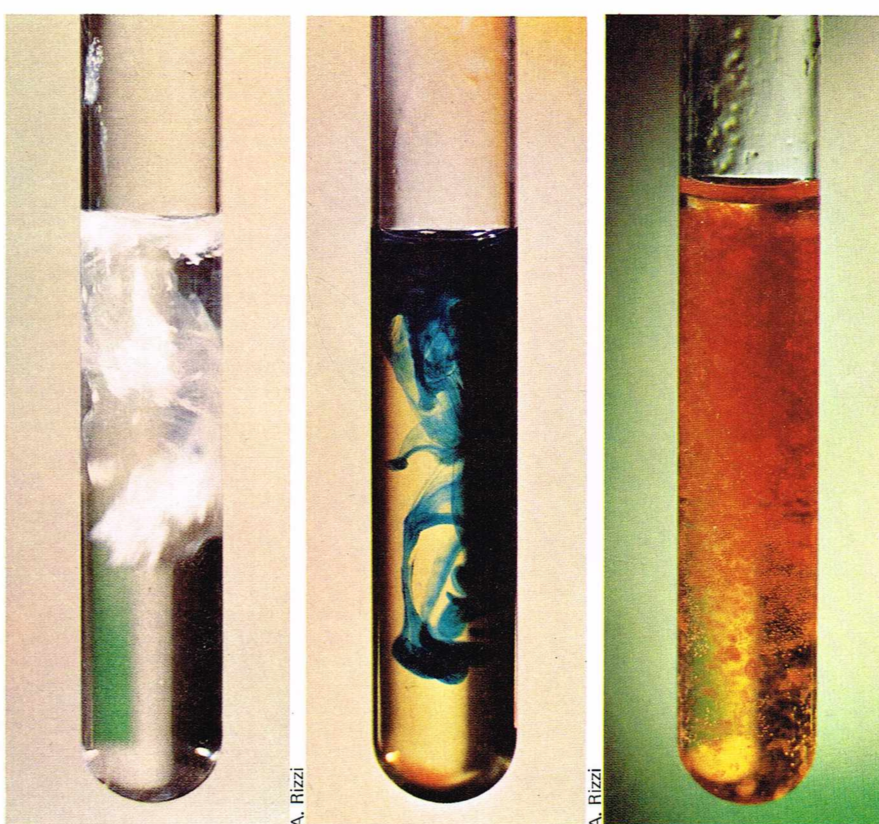
- *Groupe III*. Après avoir réalisé la précipitation du groupe II et éliminé l'excès de thioacétamide, on précipite le groupe III par l'hydroxyde d'ammonium en présence d'une certaine quantité de chlorure d'ammonium, pour empêcher la précipitation du magnésium éventuellement présent. Mais, dans ces conditions, on empêche aussi la précipitation du manganèse (II) ; il faut cependant en effectuer la recherche et la séparation dans le groupe, puisque, par suite de l'oxydation à l'air, une partie de celui-ci peut précipiter comme hydroxyde de manganèse (III) : MnO(OH).



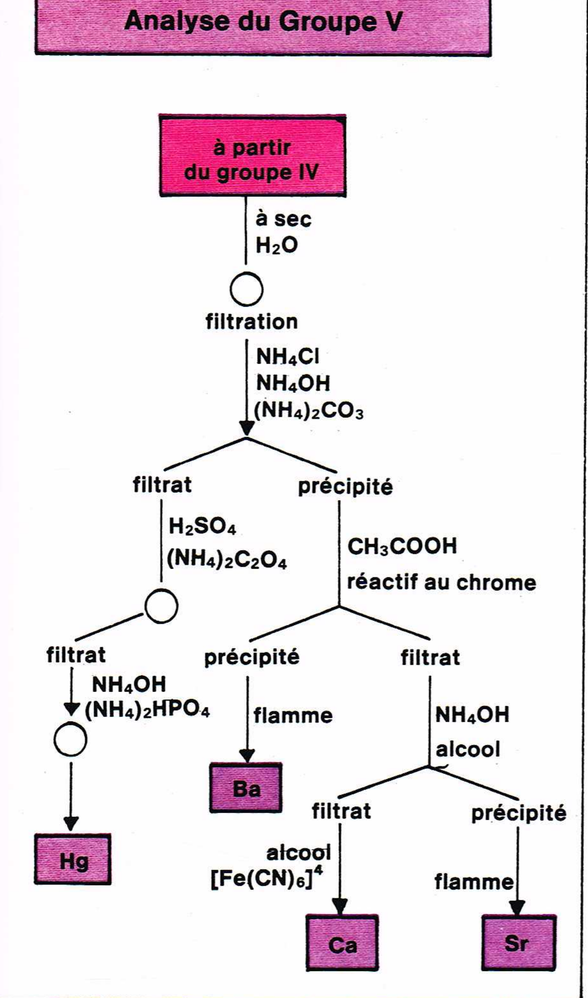




Richard Colin



▲ *Trois types de précipités obtenus lors de l'analyse chimique.*
A gauche, formation d'un **précipité de AgCl,** *blanc « caséeux » : l'argent est précipité si complètement que cette réaction peut être utilisée en analyse quantitative.*
Au centre, réaction de **précipitation du bleu de Prusse :** *la formation de ce complexe, contenant des ions ferreux et ferriques intensément colorés en bleu, est utile pour la recherche qualitative des ions du fer (le bleu de Prusse est également utilisé comme pigment).*
*A droite, formation d'***hydroxyde ferrique ;** *à noter que ce précipité a un aspect qui n'est ni granuleux ni cristallin. Il s'agit, en effet, d'un précipité colloïdal, qui doit être chauffé pour donner des résultats quantitativement valables. La réaction est utile en analyses qualitative et quantitative.*



Lorsque la solution contient des chlorures, des phosphates, des borates ou des oxalates, les sels correspondants de calcium, strontium, baryum et magnésium, qui sont peu solubles en milieu basique, peuvent précipiter ; de ce fait, il faut faire précéder l'analyse du groupe par un traitement à l'acide sulfurique et à l'alcool, afin de transformer le calcium, le strontium et le baryum en sulfates pratiquement insolubles dans ce milieu hydro-alcoolique. Ces sels sont ensuite décomposés et analysés à part. En revanche, dans le groupe III, on recherche le magnésium, dont le sulfate est soluble.

● *Groupe IV.* La solution basique provenant du groupe III est traitée à chaud par le sulfure d'ammonium ; on réalise ainsi la précipitation du groupe IV, constitué des sulfures de zinc, de manganèse, de cobalt et de nickel, que le chauffage rend plus facilement filtrables.

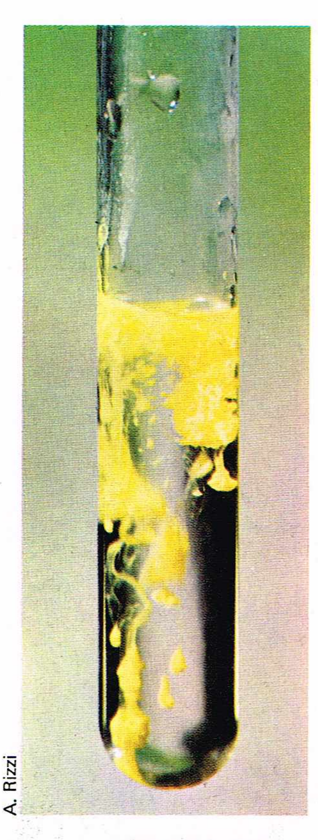
● *Groupe V.* Le groupe V est précipité par le carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium ; le précipité, constitué des carbonates de baryum, de strontium et de calcium, n'est pas quantitatif, bien qu'il soit suffisant aux fins de l'analyse. Puisqu'un excès de chlorure d'ammonium rend difficile la précipitation de ce groupe (alors qu'il a pour but d'empêcher la précipitation du magnésium), il faut faire évaporer la solution provenant du groupe IV, calciner le résidu, l'allonger à l'eau acidulée et y ajouter la quantité voulue de chlorure d'ammonium. Ainsi, les carbonates recherchés demeurent non dissous.

● *Groupe VI.* Le groupe VI comprend les ions des métaux alcalins : l'ammonium et le magnésium ; après avoir éliminé, par l'oxalate d'ammonium, les traces des métaux alcalino-terreux encore présents, on précipite

◀ *Page ci-contre, en haut, schéma des méthodes de recherche des cations Sb, As, Sn* (groupe II) ; *en bas, à gauche, schéma des méthodes de recherche des cations Bi, Cu, Cd, Hg, Pb* (groupe II).

◀ *Page ci-contre, en bas, à droite, schéma des méthodes d'analyse du* groupe III.

◀ *Ci-contre, en haut, schéma des méthodes d'analyse du* groupe IV. *Ci-contre, en bas, schéma des méthodes d'analyse du* groupe V.


A. Rizzi

▲ Précipitation du chromate de plomb ; ***les précipitations des chromates, de couleur jaune intense, des métaux alcalino-terreux et de quelques autres éléments sont utilisées à des fins analytiques.***

le magnésium comme phosphate de magnésium ammoniaqué : les métaux alcalins et l'ammonium sont recherchés par des essais à part.

Détermination des cations

La détermination de la présence des cations dans les différents groupes ainsi isolés se fait alors selon le procédé systématique, comme le montrent les schémas d'analyse des différents groupes reproduits ci-contre.

Recherche des anions

Dans la plupart des cas, il est préférable d'effectuer en premier lieu la recherche des anions, puisque la présence de certains d'entre eux entraîne des modifications dans le procédé de recherche des ions métalliques. La recherche des anions se fait en suivant un schéma beaucoup moins systématique que celui qui guide la recherche des cations ; quelques-uns sont même recherchés directement sur la substance, tandis que d'autres nécessitent la préparation d'une solution appropriée, d'où sont éliminés tous les cations des métaux lourds par double décomposition avec des carbonates de métaux alcalins.

– Directement sur la substance, on recherche, par voie sèche, les **acétates :** en ajoutant du sulfate acide de potassium et quelques gouttes d'eau, on provoque le dégagement d'acide acétique, reconnaissable à l'odeur.

Les **borates** sont identifiés par addition d'acide sulfurique et d'alcool méthylique à la substance : les vapeurs d'alcool sont enflammées, et, si elles donnent une flamme aux reflets verts, cela indique la présence de borates.

Les **sulfures** et les **sulfites** sont recherchés en acidifiant la substance et en la chauffant de manière à provoquer le dégagement d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux, reconnaissable à l'odeur ou au moyen de papier approprié.

La présence de **carbonates** est mise en évidence par la dissolution de la substance dans l'eau acidulée et le dégagement, après chauffage, de gaz carbonique. Ce gaz, en barbotant dans une solution de chlorure de baryum, donne un précipité blanc de carbonate. Un autre essai relatif aux carbonates, non décisif mais souvent utile, est celui qui consiste à acidifier la substance par l'acide acétique et à observer une éventuelle effervescence.

Les **fluorures** sont mis en évidence par l'acide sulfurique : s'ils sont présents, la solution obtenue coule mal sur le verre.

– La solution alcaline se prépare en faisant bouillir longtemps le mélange à analyser, additionné d'eau et de carbonate de sodium. La fraction non dissoute est séparée par filtration. La présence de **permanganates** donne une coloration violette à la solution ; on les réduit par l'alcool éthylique, qui provoque la précipitation de MnO(OH), que l'on sépare. Pour la recherche des différents anions, on prélève quelques millilitres à la fois, et l'on acidifie avec précaution, car le dégagement de gaz carbonique provoque l'effervescence. Si l'addition de l'acide entraîne la formation de précipité, il faut filtrer avant de poursuivre.

Après acidification à l'acide nitrique, on recherche les **phosphates,** qui donnent un précipité jaune avec le molybdate d'ammonium ; toutefois, s'il y a présence d'arsenic et de silice, la recherche des phosphates est effectuée selon une autre méthode. Après acidification par l'acide chlorhydrique, on traite la solution par de l'ammoniaque et un mélange magnésien ; le précipité obtenu est redissous à l'acide chlorhydrique, et on précipite alors l'arsenic éventuellement présent sous forme de trisulfure ; la solution résiduelle est réduite à sec et traitée par l'acide nitrique dilué.

Les **arsénites** sont recherchés sur le filtrat obtenu après traitement par un mélange magnésien, en utilisant le thioacétamide. La silice donne aussi un précipité avec le réactif molybdique.

Dans la même solution alcaline, acidifiée par l'acide chlorhydrique, on recherche les **borates** à l'aide d'un papier de curcuma (mais cet essai est peu sûr) et les **sulfates** par addition de chlorure de baryum.

Les **chlorures** sont recherchés après élimination des sulfocyanures et des ferrocyanures éventuellement présents, en précipitant le tout avec du nitrate d'argent et en désagrégeant le précipité par le carbonate sodio-potassique ; le solide ainsi obtenu est dissous dans l'acide nitrique et additionné de nitrate d'argent. L'éventuel précipité indique la présence de chlorures ; s'il se dissout dans le carbonate d'ammonium et reprécipite par acidification par l'acide nitrique, la présence de chlorures est certaine.

Si la solution alcaline a une coloration jaune, on effectue la recherche des **chromates,** en acidifiant par l'acide sulfurique et en traitant par l'éther et l'eau oxygénée (coloration bleue, fugace), ou bien par l'alcool éthylique à chaud (coloration verte et précipité vert en milieu alcalin) : en acidifiant par l'acide acétique et en traitant par l'acétate de plomb, on a un précipité jaune soluble dans l'hydroxyde de sodium.

En acidifiant la solution par l'acide sulfurique et en ajoutant du chloroforme (qui décante sous la solution aqueuse) et de l'eau de chlore, une coloration violette indique la présence d'**iodures,** et une coloration orangée la présence de **bromures.**

En additionnant de l'acide sulfurique dilué et du sulfate ferreux, une coloration brune indique la présence de **nitrites.** Ces derniers peuvent être éliminés d'une fraction de la solution (destinée à la recherche des nitrates) par traitement à chaud en présence d'urée et d'acide sulfurique dilué ; en ajoutant ensuite du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique concentré, la formation d'une coloration brune indique la présence des **nitrates.**

Les **oxalates** se recherchent en acidifiant par l'acide acétique et en ajoutant une solution saturée de sulfate de calcium ; le précipité d'oxalate de calcium, dissous dans l'acide sulfurique dilué, décolore à chaud une solution de permanganate de potassium.

Il est parfois nécessaire d'effectuer aussi la recherche des **tartrates** et des **citrates.**

Analyse du résidu insoluble

La fraction de l'échantillon qui n'a pas été solubilisée lors du traitement préliminaire destiné à l'analyse des cations est généralement décomposée par fusion avec des réactifs solides. Puisqu'un procédé systématique ne convient pas ici, avant de réaliser la décomposition, il faut identifier le résidu par des essais sur des petites quantités de substances et procéder ensuite aux analyses les plus appropriées, sur la base des résultats de la recherche préliminaire.

Résidus insolubles blancs

Parmi les résidus insolubles blancs les plus communs, on compte le bioxyde d'étain, l'alumine, les sulfates de calcium, de strontium et de baryum, la silice, les silicates alcalino-terreux et le bioxyde de titane.

Le **bioxyde d'étain** peut se décomposer avec des alcalis caustiques, le cyanure de potassium, ou bien avec un mélange de carbonate de sodium et de soufre ; l'**alumine** avec du sulfate acide de potassium, ce qui permet d'obtenir du sulfate d'aluminium soluble. Les **sulfates de calcium,** de **strontium** et de **baryum** peuvent être identifiés par la coloration qu'ils confèrent à la flamme du bec Bunsen lorsqu'ils sont imbibés d'acide chlorhydrique. Ils sont décomposés avec un mélange de carbonate de sodium et de potassium : les cations se transforment en carbonates insolubles correspondants, qui sont analysés comme dans le groupe V, tandis que les sulfates, rendus solubles, sont recherchés selon la méthode déjà décrite. On recherche la **silice** directement sur la substance, ou sur le résidu insoluble, en le traitant dans un creuset en plomb avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique concentré ; si elle est présente, en couvrant le creuset avec un verre mouillé, on y observe un dépôt blanc gélatineux.

Résidus insolubles colorés

Parmi les résidus insolubles colorés, les principaux sont le charbon et la chromite (noirs), le sesquioxyde de chrome (vert), le soufre et le chromate de plomb (jaune).

Le **sesquioxyde de chrome** est décomposé par un mélange de carbonate de calcium et de nitrate de potassium, alors que, pour la **chromite** (composée de fer et de chrome), on utilise du sulfate acide de potassium et, pour le **chromate de plomb,** du carbonate de sodium et de potassium. Le **charbon** se reconnaît au fait qu'il brûle complètement, à la soufflerie (dispositif fournissant une grande quantité d'air sous faible pression), sans laisser de résidus ; il en est de même pour le **soufre,** qui, en outre, se révèle soluble dans le sulfure de carbone.

A. Rizzi

▲ *Appareillage de laboratoire constitué d'une* **série de burettes;** *la burette est l'un des instruments de base qu'utilise, depuis très longtemps,* **l'analyse volumétrique** *(ou par titrage).*

Analyse quantitative

L'analyse quantitative a pour but, comme nous l'avons déjà dit, de déterminer la quantité d'un ou de plusieurs constituants dans un composé ou un mélange, le plus souvent de composition qualitative connue; les résultats sont habituellement exprimés en pourcentages de la quantité d'échantillon. Puisque les problèmes auxquels s'applique l'analyse quantitative sont très nombreux, il est évidemment impossible de donner des critères généraux, par exemple en ce qui concerne la précision de l'analyse; ainsi, pour déterminer la quantité d'impuretés nuisibles dans un certain métal, il sera suffisant de préciser que celles-ci ne doivent pas dépasser une certaine limite maximale, tandis que cela ne sera pas suffisant lorsqu'il s'agira de déterminer le pourcentage exact d'un élément en traces dans un échantillon donné. Les méthodes diffèrent donc selon les cas.

Les méthodes chimiques de l'analyse quantitative sont l'**analyse volumétrique,** qui se fonde sur l'emploi de solutions titrées (c'est-à-dire de concentration connue), d'acides, de bases, de substances oxydantes ou réductrices, de substances complexantes et précipitantes, et l'**analyse gravimétrique,** qui atteint le même but par la formation et la pesée de précipités. Il existe par ailleurs d'autres méthodes d'analyse, fondées sur l'emploi de colorimètres, de spectrophotomètres, de potentiomètres, etc. (voir le chapitre de l'*Analyse instrumentale*).

Les instruments de base de l'analyse quantitative sont la balance de précision et la burette.

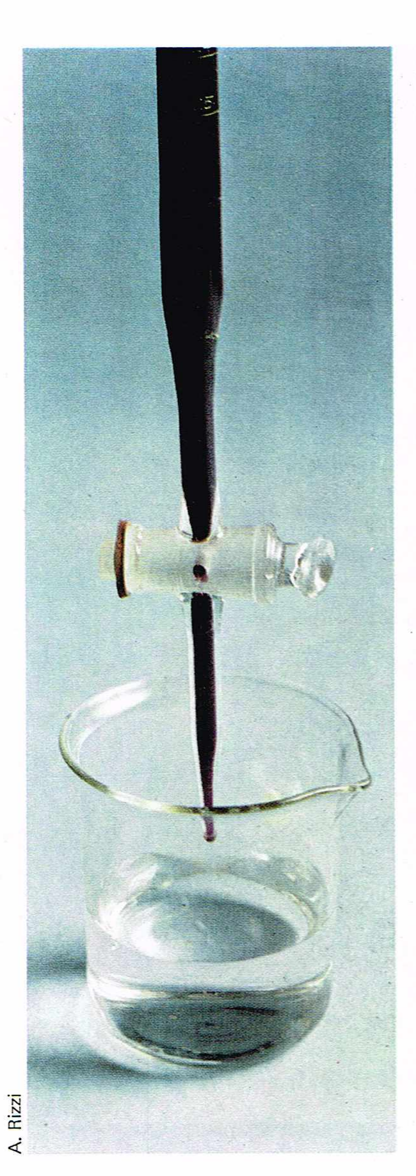
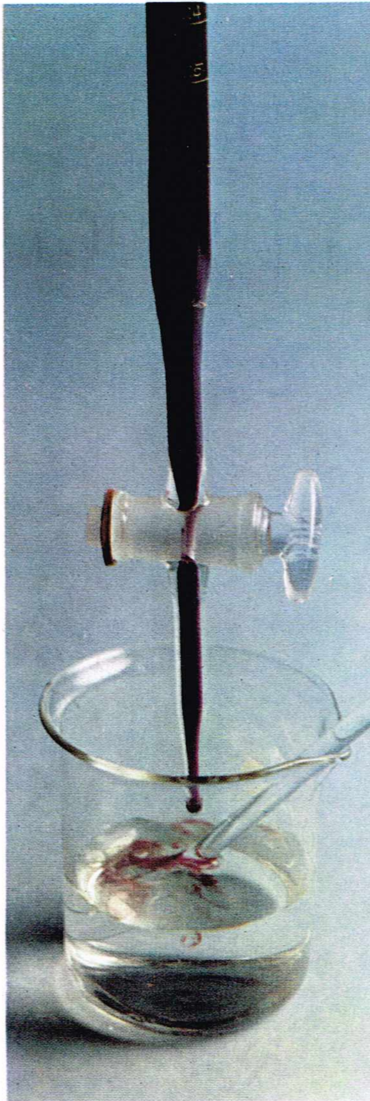
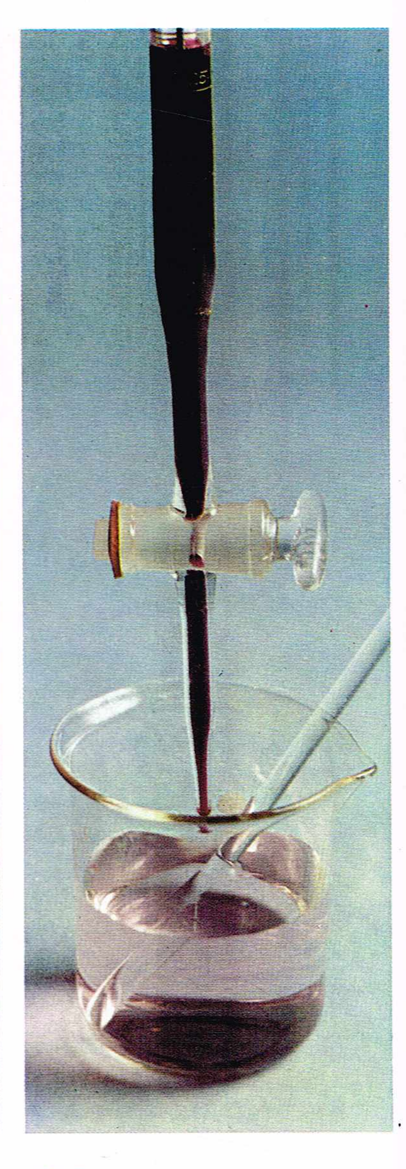
La *balance de précision,* qui peut comporter un (dans les modèles les plus récents) ou deux plateaux, a bénéficié d'un grand nombre de perfectionnements, et possède aujourd'hui une sensibilité qui peut atteindre le dixième de milligramme. Elle doit être maintenue à l'abri de la

A. Rizzi



◀ *Un modèle récent* **de balance de précision;** *il s'agit d'un des instruments les plus utiles dans l'***analyse quantitative.**

▶ *Trois moments du titrage par le permanganate de potassium d'une solution de sulfate ferreux (réaction d'oxydoréduction).*

A. Rizzi

poussière et surtout de l'humidité ; à cet effet, on place souvent dans l'enceinte de protection des substances déshydratantes.

La *burette* est un tube de verre, parfaitement calibré, gradué, de capacité variable, fermé à son extrémité inférieure par un robinet qui permet de faire couler le liquide à la vitesse désirée. Les burettes doivent être maintenues toujours propres et sèches, disposées verticalement, et le robinet graissé.

D'autres instruments fréquemment utilisés sont les *fioles jaugées* et les *pipettes graduées,* c'est-à-dire portant, les premières sur le col, les secondes sur le tube, des marques indiquant jusqu'à quel point il faut les remplir pour avoir le volume désiré. Si nécessaire, tous ces récipients peuvent être étalonnés avec une grande précision par double pesée (on les pèse d'abord vides, puis remplis d'un liquide approprié, eau ou mercure). Dans certains cas, il est nécessaire de tenir compte du fait que les liquides se dilatent lorsque la température augmente.

Pour les opérations nécessitées par l'analyse quantitative, on utilise de l'eau distillée ou, presque toujours, de l'eau désionisée, c'est-à-dire privée des ions qui pourraient fausser l'analyse. Pour la préparation de l'eau désionisée, on utilise aujourd'hui des colonnes remplies de résines échangeuses d'ions, dans lesquelles on fait passer l'eau à traiter ; à la sortie se trouve un appareil qui mesure la conductibilité de l'eau, et qui permet ainsi de contrôler la bonne qualité du produit et d'indiquer éventuellement que les colonnes sont à remplacer. Il est à noter que les résines, qui ont une faible solubilité, peuvent fausser les données des analyses dans lesquelles on utilise du permanganate.

Analyse volumétrique

Dans l'analyse volumétrique (ou *analyse par titrage*), on emploie des solutions titrées (solutions dont la concentration est parfaitement connue), que l'on prépare en pesant avec précision la substance, aussi pure que possible, que l'on dissout dans le volume d'eau approprié ; les solutions préparées avec des réactifs qui ne seraient pas très purs peuvent être titrées en utilisant d'autres solutions pures, que l'on fait réagir avec elles. Parmi les principales applications de l'analyse volumétrique, rappelons l'*alcalimétrie,* qui consiste à déterminer la quantité de bases présentes dans une solution en titrant un volume connu de celle-ci par une solution d'un acide à une concentration connue. La fin de la réaction est signalée par des *indicateurs,* substances qui ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH. La réaction qu'on exploite est la *neutralisation acide-base,* qui conduit à la formation d'un sel et d'eau. Connaissant la normalité de l'acide et le volume de solution acide employée, connaissant aussi le volume de la solution basique de normalité inconnue, la *normalité de la base* s'obtient à l'aide de la simple relation :

$$N_a V_a = N_b V_b$$

où V_a et V_b sont les volumes, connus, des deux solutions acide et basique, N_a et N_b les normalités de l'acide et de la base.

Un principe analogue sert de fondement à l'*acidimétrie,* qui consiste à déterminer la quantité d'un acide présent dans une solution en le titrant au moyen d'une base de concentration connue.

Une autre application de l'analyse volumétrique est l'*oxydoréductimétrie,* qui exploite les réactions d'oxydo-

réduction, en particulier celles qui se produisent avec changement de coloration. Par exemple, l'ion permanganate, en milieu acide, est réduit en ion Mn^{++}. En partant du permanganate de potassium, la transformation se fait avec virage de la coloration du violet intense au rose très pâle. Ainsi, si on laisse couler du permanganate de titre connu dans la solution de concentration inconnue d'un réducteur, comme un oxalate, un sel ferreux, etc., il y a décoloration tant que le réducteur n'a pas entièrement réagi ; la première goutte de réactif titrant en excès colorera en violet pâle la solution, indiquant ainsi la fin de la réaction.

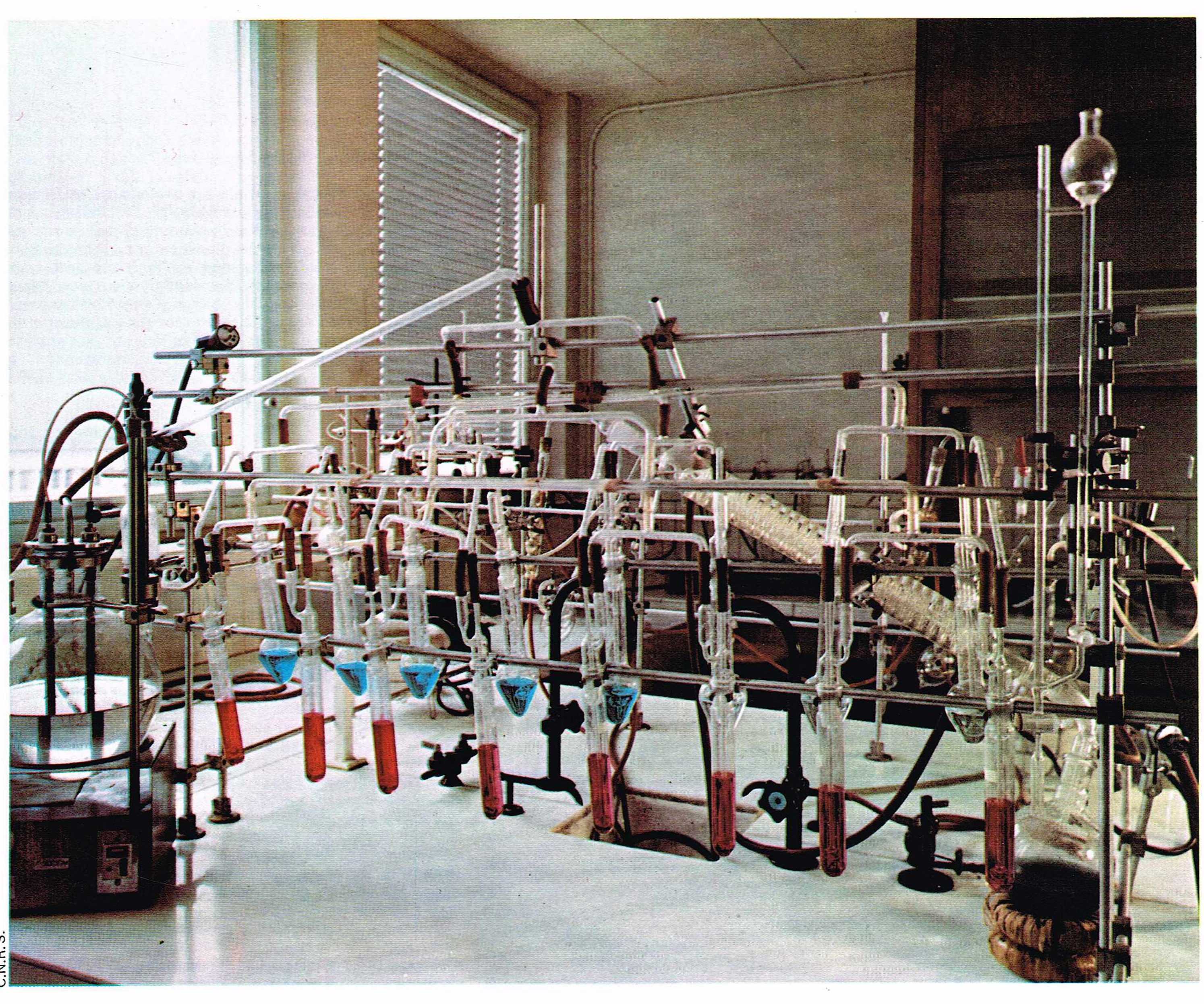
Un autre oxydant utilisé est le bichromate de potassium, mais, puisque, avec celui-ci, il est difficile de saisir visuellement le virage indiquant la fin de la réaction, on détermine le point d'équivalence à l'aide de mesures de conductibilité.

Le thiosulfate de sodium est très utilisé en oxydo-réductimétrie. Il sert à déterminer l'iode libre (ou libéré par un iodure en présence d'oxydants) dans une solution.

Récemment, la *complexométrie* a pris une notable importance ; c'est une branche de l'analyse volumétrique qui utilise des substances capables de donner des complexes avec des cations métalliques, afin de titrer les solutions de ces derniers ; il est intéressant de noter que, souvent, avec la même solution de complexant, on peut titrer plusieurs ions métalliques. Le complexant le plus employé est l'E. D. T. A. (acide éthylène-diamine-tétracétique), dont le sel bisodique est suffisamment soluble pour permettre la préparation de solutions de titres connus. Le principe sur lequel repose l'analyse est le suivant : on ajoute un indicateur capable de donner un complexe coloré avec le cation que l'on veut doser (citons, entre autres, la *murexide* et l'*ériochrome*), puis, lentement, la solution d'E. D. T. A., qui complexe le cation et déplace, à la fin, l'indicateur, lequel, une fois libre, prend une coloration différente de celle qu'il avait quand il était lié dans le complexe. Donc, même dans ce cas, la fin du dosage est indiquée par un changement de couleur.

Dans certains cas, on peut aussi effectuer des *analyses par précipitation ;* par exemple, pour titrer une solution contenant des ions Ag^{+}, il est possible d'utiliser une solution d'ions thiocyanure SCN^{-}. On obtient un précipité d'AgSCN, blanc. La fin de la réaction est détectée en ajoutant une petite quantité d'ions Fe^{+++}, qui jouent le rôle d'indicateurs. En effet, lorsque tout l'argent a été soustrait par précipitation, un excès d'ions SCN^{-} est indiqué par une intense coloration rouge, due à la formation de thiocyanure ferrique.

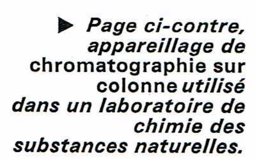
Les méthodes d'analyse volumétrique que nous venons de décrire permettent aussi d'effectuer des *séparations :* on appelle séparation le dosage simultané de plusieurs ions dans la même solution. En alcalimétrie, par exemple, pour les ions HCO_3^{-} et CO_3^{--}, on peut utiliser plusieurs indicateurs (phénolphtaléine et méthylorange), dont le virage se produit à des pH différents, correspondant à la neutralisation des diverses espèces présentes en solution.



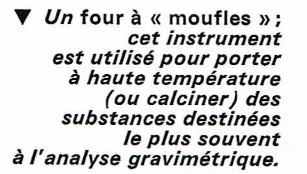
▼ ***Batterie de distillation sous pression réduite pour le dosage de l'ammoniac (Centre de pédologie - Nancy).***

C.N.R.S.

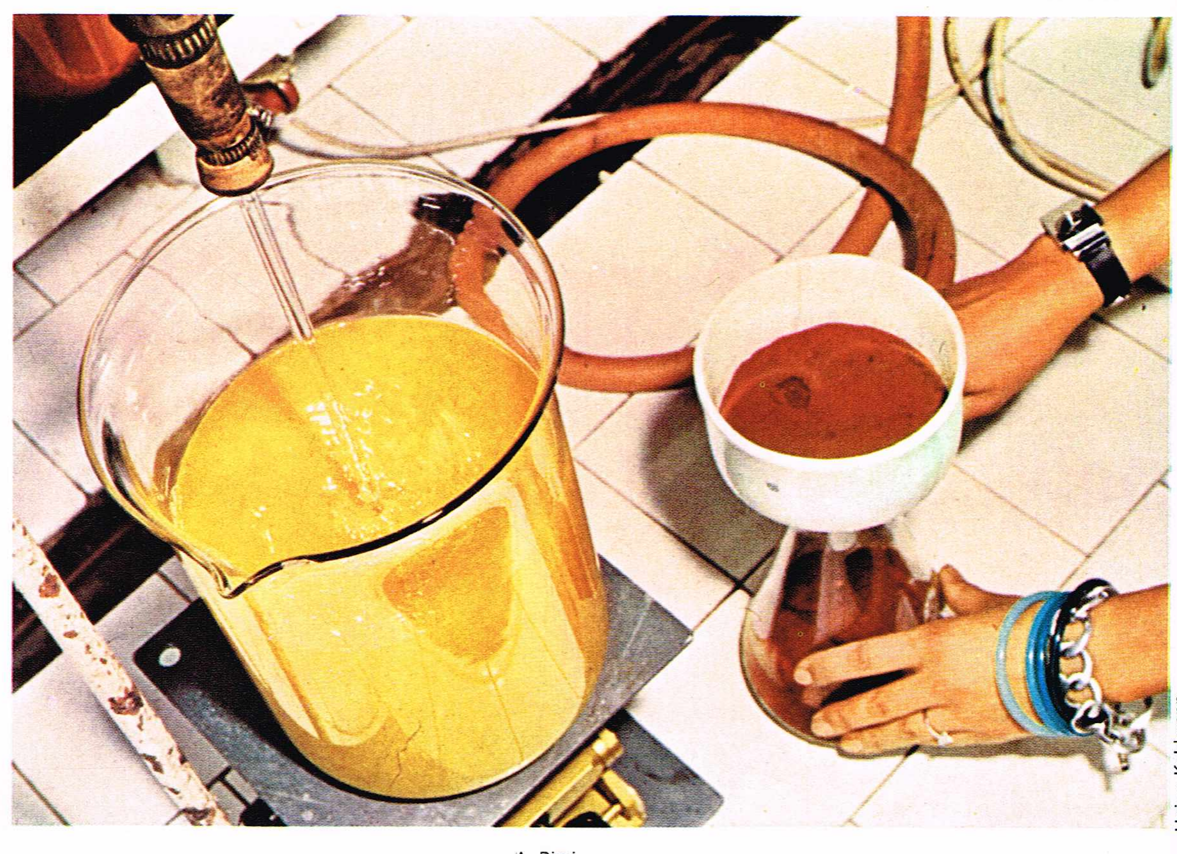
▶ *L'analyse* gravimétrique *consiste en l'obtention d'un précipité; une fois la précipitation réalisée, la* filtration *du précipité est effectuée soit à l'aide de filtres en papier spécial, soit à l'aide de buchners.*



▶ *Page ci-contre,* appareillage de chromatographie sur colonne *utilisé dans un laboratoire de chimie des substances naturelles.*

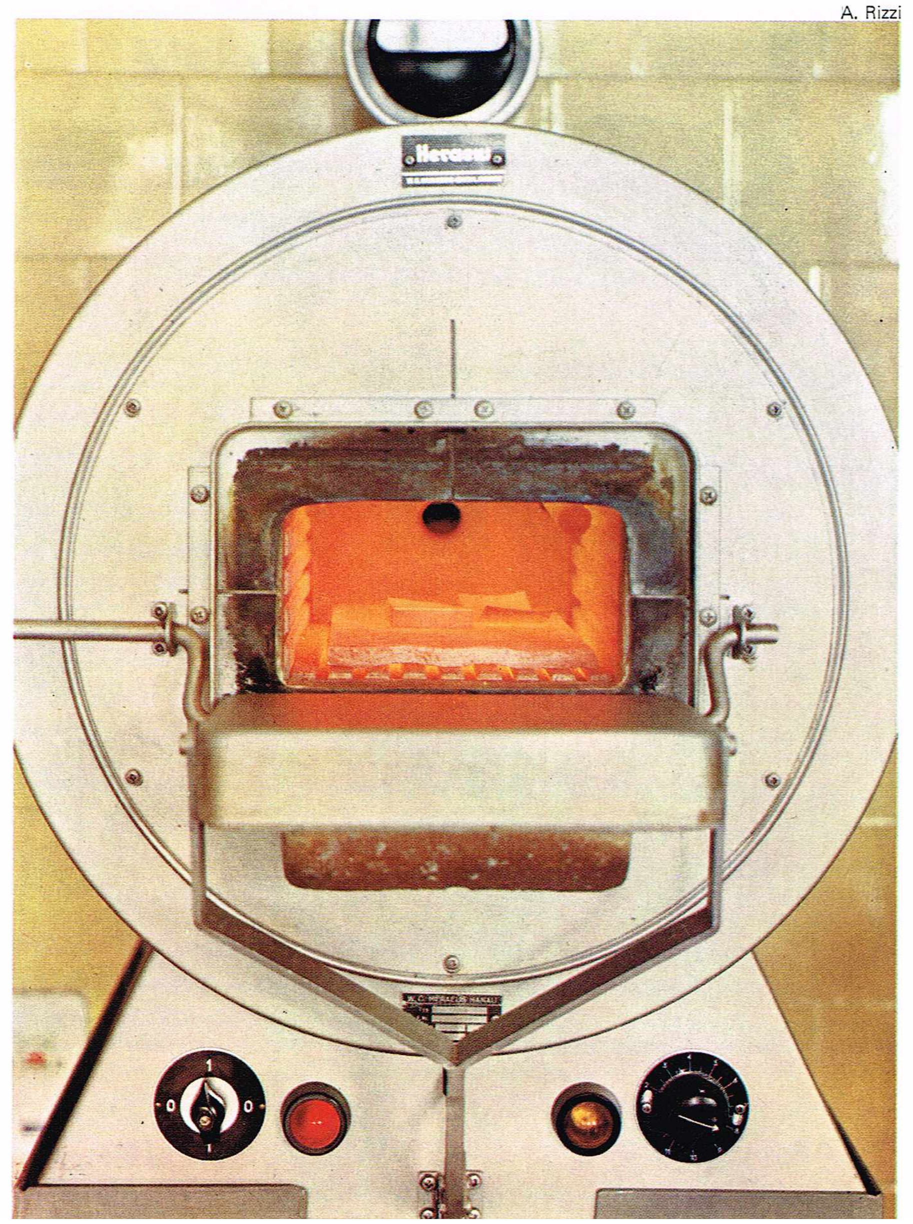


▼ *Un* four à « moufles »*; cet instrument est utilisé pour porter à haute température (ou calciner) des substances destinées le plus souvent à l'analyse gravimétrique.*



Ugine-Kuhlmann

A. Rizzi



Analyse gravimétrique

Ce type d'analyse consiste en une série d'opérations visant à isoler un ion par précipitation de celui-ci en un composé pur, stœchiométriquement défini, dont on effectue la pesée. A l'aide d'une simple règle de trois, on détermine alors la quantité de l'ion présente dans l'échantillon. Par exemple, l'ion sulfate peut être déterminé par formation de sel de baryum. Les méthodes gravimétriques ont le défaut d'être trop longues et d'exiger un travail très minutieux pour la bonne réussite de l'analyse.

La précipitation revêt une grande importance : le composé, qui doit avoir un produit de solubilité faible, ne doit pas, autant que possible, contenir d'impuretés (par exemple, d'autres ions en solution) et doit être stable à la chaleur afin de pouvoir être calciné, ou tout au moins séché, sans subir de décomposition. La précipitation se fait habituellement à chaud, en portant la solution à l'ébullition; on retire alors la source de chaleur, on ajoute le réactif précipitant, goutte à goutte ou rapidement selon les cas, en agitant la solution. Le récipient le mieux adapté à ce type de réaction est le *becher* (plus rarement, lorsque des solutions fortement alcalines risqueraient d'attaquer le verre, on utilise une *capsule de porcelaine*). Pour assurer une précipitation complète, on ajoute un léger excès du réactif précipitant. Les précipités colloïdaux d'hydroxydes peuvent être filtrés même à chaud, les cristallins de préférence à froid, puisque, à chaud, ils sont généralement trop solubles. Pour éviter la formation de cristaux trop fins, qui peuvent passer à travers le filtre, on fait en sorte que la précipitation se produise lentement, en solution diluée, à chaud, ou bien, une fois la précipitation réalisée, on chauffe au bain-marie.

La *filtration* du précipité est effectuée à l'aide de *filtres en papier spécial* ayant une faible teneur en cendres, habituellement inférieure à la limite de sensibilité de la balance. Il faut naturellement recueillir tout le précipité, sans pertes, opération pour laquelle le becher est justement le récipient adéquat, puisqu'il permet l'utilisation d'une pissette pour chasser les particules qui seraient restées collées aux parois.

Pour certains précipités, on peut aussi utiliser des *creusets filtrants* comportant une cloison poreuse en verre ou en porcelaine; dans ce cas, l'opération est rendue plus rapide par l'emploi d'une pompe à eau. Les creusets,

préalablement tarés (c'est-à-dire pesés vides avec une grande précision avant l'analyse), sont pesés avec le précipité, après chauffage, à la balance de précision. Les précipités doivent être soigneusement lavés, sur le filtre, de manière à être débarrassés des impuretés les plus solubles. Les précipités colloïdaux, qui retiennent plus facilement des ions étrangers, doivent être lavés de nombreuses fois à l'eau chaude, et les précipités cristallins à l'eau froide, afin d'éviter leur redissolution partielle. Si le précipité est assez soluble, le lavage est effectué avec une solution aqueuse contenant un ion commun au précipité ou avec un mélange d'eau et d'alcool, ou avec de l'alcool et de l'éther.

Ensuite, le précipité est séché en plaçant l'entonnoir contenant le filtre et la substance dans une *étuve* à une température un peu supérieure à 100 °C; cette opération provoque l'évaporation de l'eau et évite que, dans la calcination qui suit, ne se produisent des projections de substance. Enfin, filtre et précipité sont placés dans un creuset de porcelaine taré (un creuset taré peut servir pour plusieurs analyses, si l'on contrôle de temps en temps le tarage). On brûle le filtre à part, et on laisse tomber le résidu charbonneux dans le creuset; on procède à la calcination sur un bec Bunsen ou sur d'autres lampes à gaz plus puissantes, en commençant à chauffer avec précaution pour éviter que le creuset ne se fende. En général, la calcination est répétée jusqu'à ce que deux pesées successives du creuset donnent des résultats pratiquement identiques. Pour cette opération, on utilise aussi de petits *fours électriques* (four à *moufles*). Pour peser, il faut retirer le creuset de la flamme (en utilisant des pinces métalliques aux pointes préalablement rougies, ce qui évite de provoquer la cassure du creuset) et le faire refroidir à l'intérieur d'un dessiccateur. Ainsi, l'abaissement de température est effectué dans un milieu autant que possible privé de vapeur d'eau, car celle-ci aurait tendance à être absorbée par la substance.

Au moyen de méthodes gravimétriques et volumétriques combinées, il est possible d'analyser plusieurs espèces présentes dans la même substance ou solution échantillon, réalisant ainsi des séparations quantitatives. Il est évident que ces opérations, comme du reste l'analyse qualitative systématique, sont très longues et ne conviennent pas toujours aux exigences modernes de l'analyse; aussi cherche-t-on à remplacer ces méthodes par des déterminations fondées sur l'emploi d'instruments, plus ou moins perfectionnés.

Analyse instrumentale

Nous allons aborder la description des principaux instruments modernes d'analyse, en tenant compte du principe sur lequel repose le fonctionnement de ceux-ci.

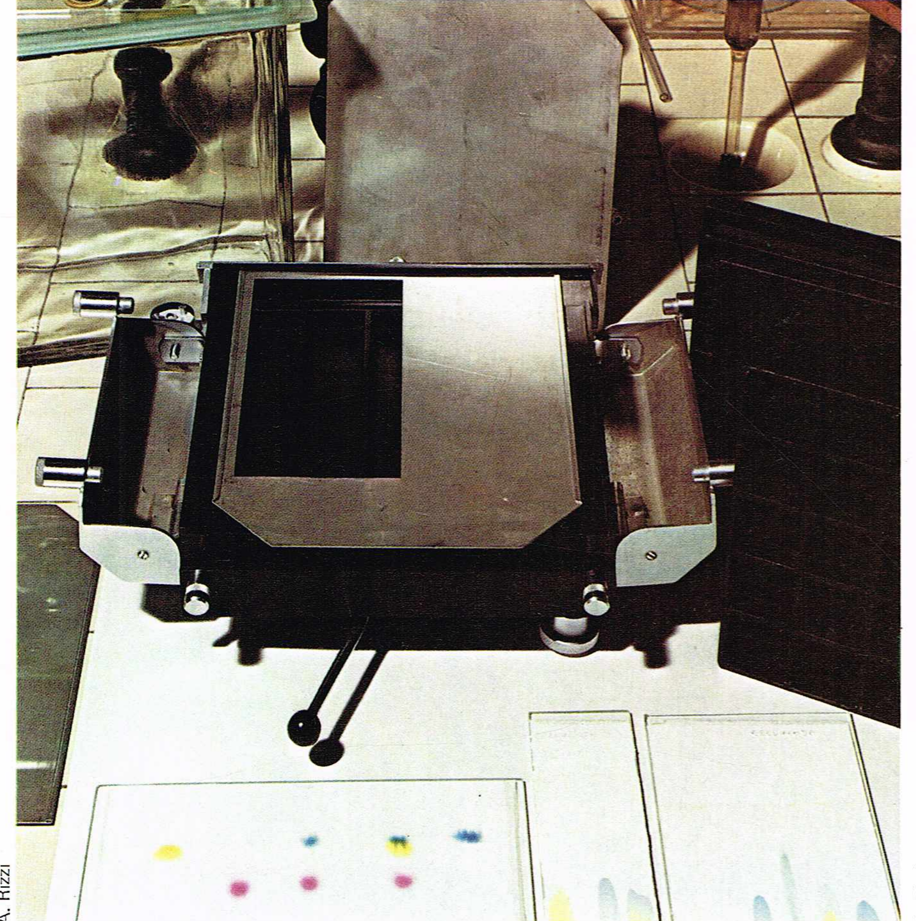
Chromatographie

La chromatographie, dans ses formes multiples *(chromatographie sur papier, sur colonne, en couche mince, chromatographie en phase gazeuse)*, est une des méthodes qui se prêtent le mieux à la séparation de mélanges, même très complexes. Le principe fondamental sur lequel elle repose est le même pour les différents types de chromatographie : on laisse le mélange à examiner, dissous dans un solvant, s'adsorber sur différents substrats, habituellement finement divisés afin de présenter une grande surface active. Ces substrats agissent en retenant de manière différente, ou, plus précisément, avec une force différente, les divers composants de la substance.

Chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne, connue depuis le début de ce siècle, fut très employée pour la séparation de mélanges de colorants végétaux. Pour sa mise en œuvre, on utilise une colonne de verre présentant un étranglement à sa partie inférieure et remplie d'un adsorbant approprié, qui peut être de la silice plus ou moins finement broyée, de l'alumine, un sucre, du charbon activé, etc. Après la mise en place de l'adsorbant, on introduit par l'extrémité supérieure de la colonne la solution à séparer, on ajoute le solvant, et on en provoque la migration vers la sortie; puisque, comme nous l'avons dit, le pouvoir adsorbant de la colonne varie pour les diffé-


C.N.R.S.


A. Rizzi



A. Rizzi

▲ **Chromatographie en couche mince :** ***au premier plan, lamelle développée; au fond, l'appareillage pour l'étalement de la couche et une cuvette pour le développement des lamelles.***

rentes molécules présentes dans l'échantillon, les constituants du mélange se fractionnent en formant, le long de la colonne, des anneaux ou des bandes, plus ou moins espacés, et identifiables par leur couleur à la lumière solaire ou, très souvent, à la seule lumière ultraviolette. Il est généralement facile d'éluer séparément les différentes bandes de la colonne en employant des solvants appropriés ; ainsi, chaque fraction peut être recueillie et analysée séparément.

En jouant sur la nature de l'adsorbant et des éluants, on peut réaliser de très nombreuses séparations. Par exemple, en effectuant cette opération sur des résines appropriées, on peut séparer des mélanges de composés des terres rares, généralement très difficiles à purifier; de même, il est possible de séparer des mélanges d'aminoacides ou d'autres composés organiques.

Chromatographie sur papier et en couche mince

La chromatographie sur papier et la chromatographie en couche mince se fondent sur un principe très semblable; l'absorption s'opère non plus dans une colonne mais sur du papier spécial ou sur des lamelles de verre, recouvertes d'une mince couche de silice, d'alumine, de cellulose, de talc, etc. Les « taches » de la substance à analyser sont déposées à une extrémité de la bande du papier ou de la lame, que l'on plonge ensuite dans un solvant convenable; celui-ci, par capillarité, entraîne différemment les différents constituants. Lorsque le solvant a atteint une hauteur déterminée, on peut couper la partie de la bande de papier qui contient la substance qui intéresse, ou racler la couche mince, et récupérer les substances isolées en les traitant avec des solvants adéquats. Dans certains cas, ces séparations sont meilleures que celles obtenues sur colonne; en outre, ces méthodes permettent de manipuler des quantités d'à peine quelques milligrammes de substance, avec des résultats étonnamment probants.

L'une des méthodes qui permettent d'identifier qualitativement les composés isolés est la *mesure du* R_F (du latin *ratio frontis*), ou rapport entre le chemin parcouru par la substance et celui qui sépare le point de départ du front du solvant; pour un certain type de mélange, de support et de température, une substance donnée a un R_F bien défini, qui permet d'en déterminer la nature. Notons cependant que cette mesure est assez délicate.

On peut également effectuer des déterminations quantitatives sur de très petites fractions de substances par *voie densitométrique* (c'est-à-dire en mesurant l'intensité de couleur des différentes taches, exposées à une source lumineuse constante).

Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse, plus récente que les autres méthodes (à l'exception de la chromatographie en couche mince), est aujourd'hui appliquée à la résolution de très nombreux problèmes; elle a donné des résultats excellents, se révélant souvent irremplaçable. Elle permet l'analyse de mélanges de gaz et même de substances solides et liquides susceptibles d'être évaporées sans subir de décomposition à des températures relativement élevées. Les hydrocarbures, par exemple, jouissent de cette propriété, ce qui explique l'utilisation massive de la chromatographie en phase gazeuse dans l'industrie du pétrole. Cette méthode a même permis d'analyser des mélanges d'essences rares, à tel point que l'un des premiers chromatographes préparatifs (c'est-à-dire permettant la récupération des différentes fractions du mélange analysé) fut employé par les parfumeurs parisiens.

Le *chromatographe en phase gazeuse* est constitué du système d'injection de la substance à analyser, de la colonne, d'un système d'analyse et d'un système d'enregistrement. Dans les chromatographes préparatifs, on trouve aussi un dispositif, généralement automatique, pour la récupération des fractions.

On fait passer dans la colonne un courant de gaz inerte (azote, hélium, etc., selon les cas) et on introduit ensuite l'échantillon à examiner; s'il s'agit d'un gaz, l'introduction se fait à l'aide d'un tube spiralé et étalonné dans lequel on a pratiqué le vide ; s'il s'agit d'un liquide ou d'un solide dissous dans un solvant approprié, on injecte la solution au moyen d'une seringue à travers une membrane en

◀ *Appareillage* de chromatographie en phase gazeuse.

A. Rizzi

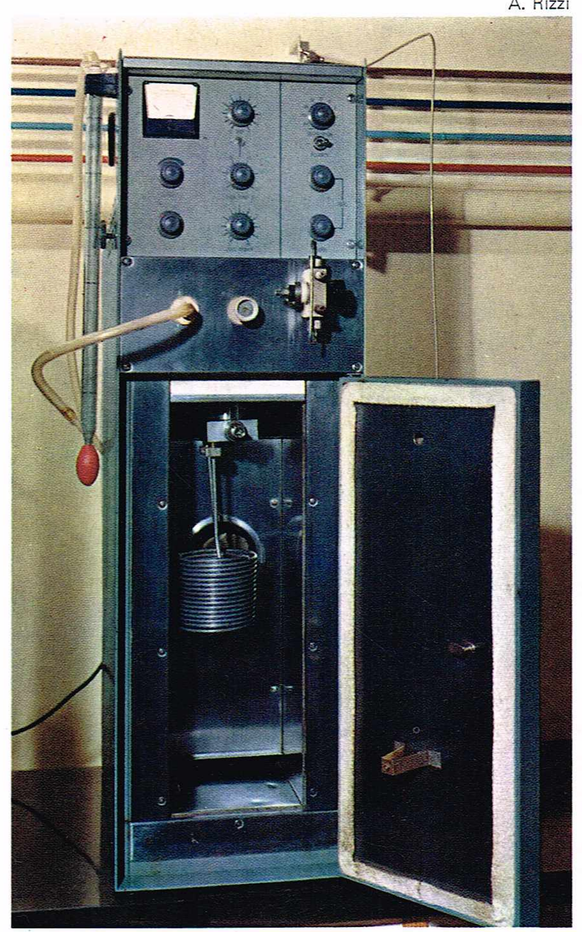
caoutchouc spécial. La chambre d'injection est maintenue à une température telle que l'évaporation de l'échantillon se fasse dans le temps le plus court compatible avec la stabilité thermique du produit étudié.

L'échantillon vaporisé est entraîné par le flux de gaz inerte le long de la colonne remplie d'un adsorbant solide *(chromatographie gaz-solide)* ou d'un support inerte recouvert d'un liquide à très faible tension de vapeur *(chromatographie gaz-liquide)*. La colonne doit être maintenue à une température constante, convenablement choisie. Les substances vaporisées se répartissent entre la phase gazeuse mobile et la phase solide ou liquide fixe (phase stationnaire) en fonction de leurs caractéristiques et de celles de l'adsorbant; elles sont ainsi divisées en plusieurs fractions, qui parviennent séparément au système d'analyse.

Il existe plusieurs types de systèmes d'analyse (pont de Wheatstone, filaments, flamme, etc.), adaptés à différents usages; on obtient des diagrammes présentant des pics séparés; en effet, la sortie d'une substance de la colonne est traduite par l'analyseur par un pic que l'enregistreur trace sur le rouleau de papier qui tourne à vitesse constante. En fonction de la distance du pic par rapport au début du graphique, distance proportionnelle au temps écoulé depuis le moment de l'injection, et par comparaison avec des échantillons connus, il est possible de déterminer la nature de la substance qui a donné naissance au signal; l'aire de chaque pic du diagramme est, en outre, proportionnelle à la quantité de la substance correspondante, et il est donc possible d'effectuer aussi des analyses quantitatives.

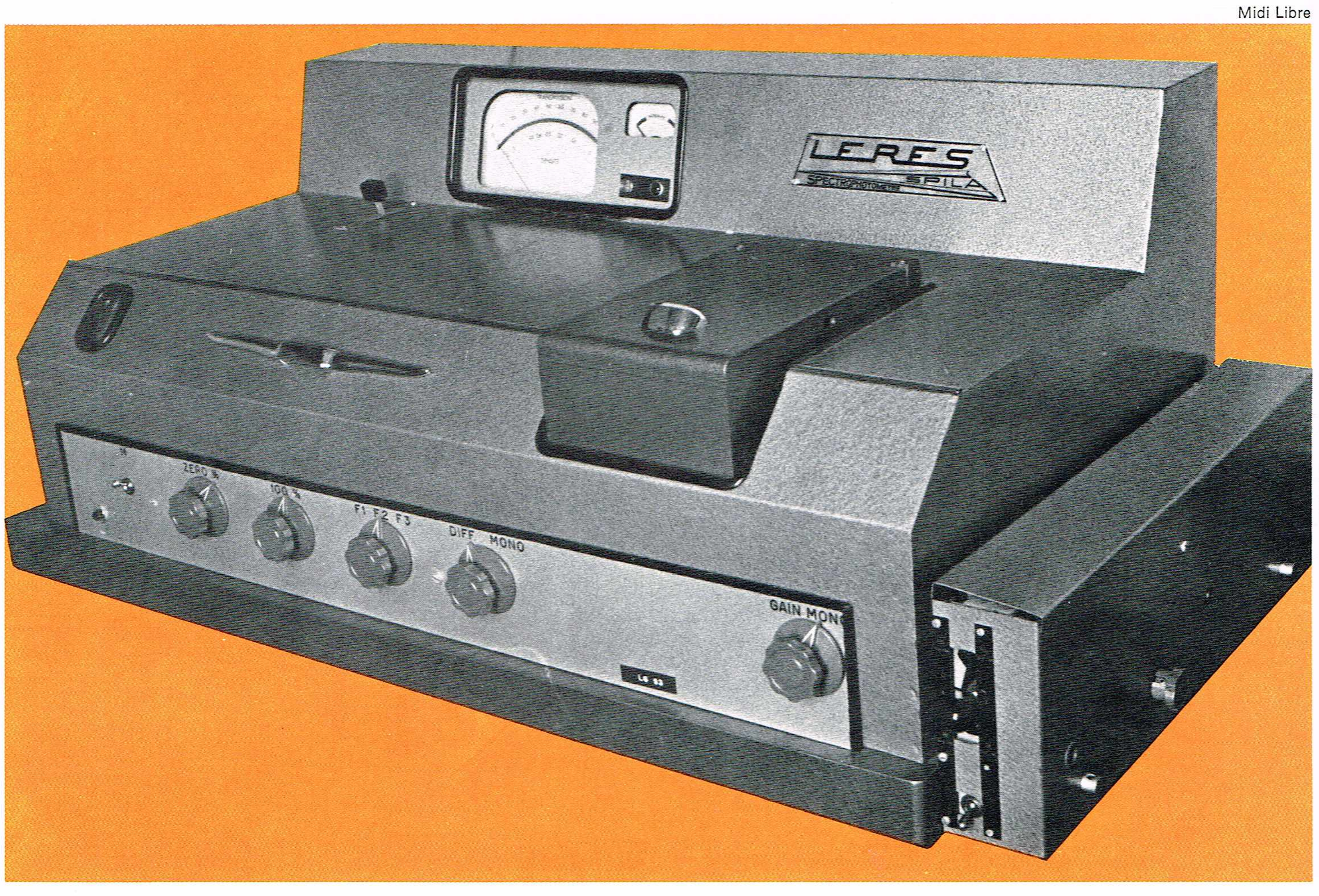
Dans les chromatographes préparatifs, à la sortie de la colonne, outre le système d'analyse, il existe une série de récipients destinés à recueillir les différentes fractions. Comme les quantités qui peuvent être analysées à chaque fois sont très petites (de l'ordre de 0,1 à 10 dix-millièmes de litre), ces appareils sont dotés d'un dispositif réalisant automatiquement les injections successives de l'échantillon et la collecte des fractions.

Certains chromatographes offrent aussi la possibilité de programmer une variation très progressive de la



◀ *Détail d'un* **chromatographe en phase gazeuse de type analytique;** ***le four est ouvert et on peut y voir la colonne (le tube métallique en spirale) à l'intérieur de laquelle se produit la séparation des corps analysés.***

Midi Libre



▲ *Un* **spectrophotomètre** ***travaillant en*** **visible et UV ;** *ce type d'appareil, très perfectionné, permet des dosages colorimétriques et l'enregistrement automatique des spectres.*

température des colonnes, de manière à permettre l'analyse de mélanges contenant des substances volatiles et d'autres très peu volatiles *(instruments à température programmée).*

Colorimétrie

Les instruments qui mesurent l'émission ou l'absorption de radiations lumineuses par une substance sont d'un grand intérêt pour la chimie analytique. Parmi ceux-ci, les plus simples sont les colorimètres, employés dans la méthode d'analyse quantitative appelée *analyse colorimétrique.* L'emploi de ces instruments est fondé sur le fait que l'intensité d'un faisceau de rayons lumineux diminue en traversant une certaine épaisseur de solution colorée, d'après la *loi de Beer-Lambert,* qui lie l'intensité de la lumière à la concentration de la solution examinée, et qui s'exprime par la relation :

$$I = I_0 \cdot e^{-ksc}$$

où I et I_0 sont les intensités respectives de la lumière qui a traversé une certaine épaisseur de solution et de la lumière ayant traversé la même épaisseur de solvant, *s* l'épaisseur de la solution, *c* la concentration de la substance colorée, et *k* une constante.

Ce système de détermination des concentrations peut être suivi en comparant, à l'œil nu, l'éprouvette contenant la solution examinée avec une série de solutions échantillons contenant différentes concentrations de la même substance ; cette manière de procéder est peu précise, mais peut être d'une grande utilité.

En revanche, les résultats que l'on obtient avec les *colorimètres* sont bien plus précis. En pratique, ceux-ci sont constitués d'une source lumineuse, d'intensité constante ; on fait passer le rayon lumineux à travers une cuvette en matériau transparent, d'abord remplie d'eau pure, puis de la substance à examiner. Avec une cellule photoélectrique, on détermine l'intensité de la lumière qui traverse la cuve, et, au moyen de calculs simples, il est possible d'évaluer la concentration de la substance dans l'échantillon. Mais, même dans ce cas, il est nécessaire d'étalonner l'instrument, c'est-à-dire d'effectuer des essais avec des échantillons de concentrations connues, en inscrivant sur un graphique la valeur du rapport I/I_0, appelé *transmittance,* en fonction des concentrations ; le diagramme permet d'obtenir facilement la donnée désirée.

Spectrophotométrie

On peut obtenir des résultats encore plus précis que ceux que nous venons de décrire en utilisant, à la place de la lumière blanche, une lumière monochromatique et en mesurant, non plus le taux de transmission, mais la *densité optique,* c'est-à-dire log I_0/I. Ce principe est appliqué surtout à certains instruments, les spectrophotomètres, qui travaillent en lumière ultraviolette ou infrarouge.

Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet

De nombreux sels minéraux incolores ou peu colorés présentent de fortes absorptions dans le domaine de l'*ultraviolet,* de même que nombre de substances organiques, également incolores ; un spectre UV peut donner des indications sur la nature des substances et sur leur concentration, selon le mode opératoire suivi. Si l'on dispose d'un instrument capable d'émettre des radiations UV de différentes longueurs d'onde, il est possible de déterminer dans quelles régions du spectre UV la substance absorbe ; le spectre ainsi obtenu, c'est-à-dire le graphique sur lequel sont reportées, en abscisses, les longueurs d'onde, et, en ordonnées, la densité optique, donne des indications importantes sur la nature de la substance examinée. En opérant, en revanche, à longueur d'onde constante et en se servant également dans ce cas de courbes d'étalonnages appropriées, il est possible d'effectuer des déterminations quantitatives sur la solution étudiée.

Spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge

De la même manière, on peut utiliser à des fins d'analyse les *spectrophotomètres dans l'infrarouge* (IR) ; ils se prêtent surtout à l'examen des substances organiques. L'absorption d'énergie est liée, dans ce cas, à certains mouvements relatifs des atomes. En effet, les atomes ne sont pas rigoureusement fixes les uns par rapport aux autres, mais peuvent accomplir de petits mouvements, qui provoquent la déformation de la molécule en diminuant sa symétrie originelle ; par exemple, deux atomes peuvent se rapprocher ou s'éloigner le long de l'axe de liaison, ou bien présenter des mouvements de torsion et de déformation par rapport à ce même axe. Ces mouvements vibratoires se produisent selon des fréquences bien précises, c'est-à-dire à des longueurs d'onde caractéristiques pour chaque groupe, ou mieux pour chaque type de mouvements réciproques d'un ensemble d'atomes donnés (ainsi, on parle de *fréquence de stretching* ou de *bending* ou de *rocking* pour le groupe C—H, ou CH_2 ou CO, CN, etc.).

Un certain groupe fonctionnel, par exemple, le carboxyle —COOH d'un acide, l'oxhydrile —OH d'un alcool, etc., absorberont dans des régions déterminées de l'IR. C'est pourquoi, en enregistrant le spectre d'une substance (c'est-à-dire en reportant sur un graphique la transmission par rapport aux longueurs d'onde), on peut, à partir des pics d'absorption que celui-ci présente, reconnaître, du moins en partie, les groupes fonctionnels que la substance possède. En opérant à une longueur d'onde donnée, et à l'aide de courbes d'étalonnage particulières, on peut même effectuer des analyses quantitatives.

Beaucoup de spectrophotomètres actuels, tant UV qu'IR, très perfectionnés, permettent la réalisation de diverses expériences, outre l'enregistrement automatique des spectres. Comme source lumineuse, on emploie généralement une lampe appropriée ; un prisme ou un réseau de diffraction décompose le faisceau incident dans les différentes longueurs d'onde qui forment son spectre. L'optique de ces instruments est particulièrement délicate et coûteuse, puisqu'elle emploie des matériaux spéciaux

▼ *Un* **spectrophotomètre dans l'infrarouge** ; *ce type d'appareil se prête surtout à l'examen des substances organiques.*



A. Bommer - Centre de Recherches sur les macromolécules du C.N.R.S.

(en général des sels minéraux comme le bromure de potassium ou le chlorure de sodium pour l'IR, le quartz pour l'UV) transparents aux radiations utilisées.

Spectrophotométrie d'émission

Nous avons étudié jusqu'à présent les méthodes qui reposent sur l'*absorption de radiations* par les solutions ou les substances solides. Il nous reste à examiner les méthodes fondées sur l'*émission de radiations* lumineuses, qui ne sont pas les moins importantes, surtout dans le domaine industriel et métallurgique.

Dans l'analyse qualitative, nous avons déjà eu l'occasion d'observer que certains métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être identifiés par la coloration qu'ils confèrent à la flamme d'un bec Bunsen ; dans ces conditions, les électrons sont excités par l'énergie thermique et passent immédiatement du niveau fondamental à un niveau plus élevé d'énergie. Dans un deuxième temps, ils perdent cet excès d'énergie et le réémettent sous forme de radiations lumineuses de longueur d'onde caractéristique. Ces radiations varient d'un élément à l'autre et dépendent de la structure électronique des atomes. C'est sur ce principe qu'est fondée la *spectrophotométrie d'émission,* principe qui, dans certaines conditions, est valable même pour des éléments non excités par la flamme d'un bec Bunsen. Il s'ensuit que la spectrophotométrie d'émission, dans ses différentes applications, est très employée.

Dans le cas où la source d'énergie est constituée par l'*arc voltaïque,* ou arc électrique, celui-ci est produit entre deux électrodes ; celles-ci sont constituées de charbon si la substance à examiner ne conduit pas l'électricité (l'échantillon est alors placé dans une cavité pratiquée à l'extrémité d'une des deux électrodes), ou du matériau même qui fait l'objet de l'étude s'il s'agit d'un bon conducteur, par exemple un alliage métallique. La lumière émise, dispersée au moyen d'un prisme de quartz, est dirigée sur une plaque photographique. On obtient ainsi le *spectre* de la substance, sous forme de raies plus ou moins minces et plus ou moins intenses ; du nombre de raies et de leur position on déduit la composition qualitative de l'échantillon, tandis que les quantités des divers éléments sont déterminées à l'aide d'un photomètre et d'une courbe d'étalonnage appropriée.

Cette méthode n'est pas très précise, mais elle est très utile dans les analyses en série ; en outre, elle est utilisée en minéralogie et en pétrographie. Des instruments automatiques très perfectionnés peuvent être employés en continu pour suivre la production d'aciers spéciaux ou d'autres alliages ; leur coût élevé limite leur utilisation aux entreprises et laboratoires importants.

La *spectrophotométrie de flamme,* très intéressante, utilise comme source d'énergie une flamme, généralement oxyacétylénique et réglée de manière à obtenir une intensité aussi constante que possible. Elle permet la détermination quantitative des éléments qui sont excitables par la flamme, comme les alcalins et les alcalino-terreux, le bore et le cuivre, et notamment le rubidium, le césium et le potassium, dont les sels sont extrêmement solubles et ne se prêtent pas aux opérations habituelles de l'analyse gravimétrique. Là aussi, la lumière émise est décomposée par un prisme, et les mesures portent sur les raies les plus caractéristiques de chaque élément.

Spectrophotométrie d'absorption atomique

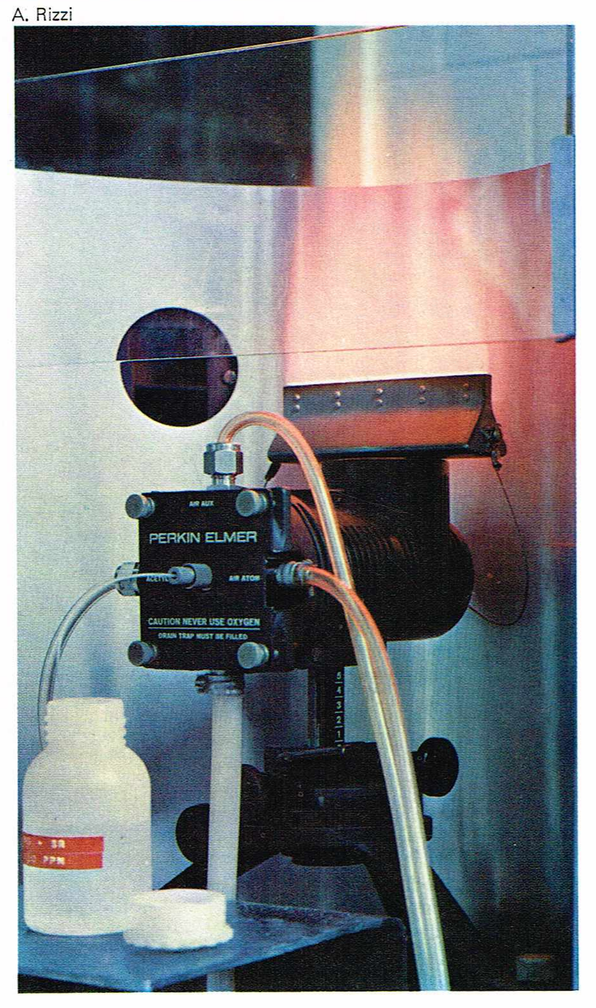
La spectrophotométrie d'absorption atomique a pris de nos jours une grande importance ; elle aussi utilise comme moyen d'excitation une flamme oxyacétylénique. Mais, dans ce cas, au lieu de la lumière émise par les atomes excités (qui constituent une partie infime de l'ensemble des atomes présents), on utilise la lumière absorbée par les atomes qui se trouvent à l'état fondamental d'énergie. Une lampe spéciale émet la lumière, que l'on fait passer à travers la flamme oxyacétylénique ; la mesure de la quantité de lumière absorbée par l'élément présent dans l'échantillon introduit dans la flamme permet de déterminer le pourcentage de celui-ci. Ce système est très rapide et remarquablement sensible. En effet, capable de mesurer même quelques parties par million, il permet, par exemple, de déceler la présence d'éléments à l'état de traces dans les minéraux. Cette méthode se prête très bien à l'analyse de la teneur en un même élément dans une série d'échantillons.



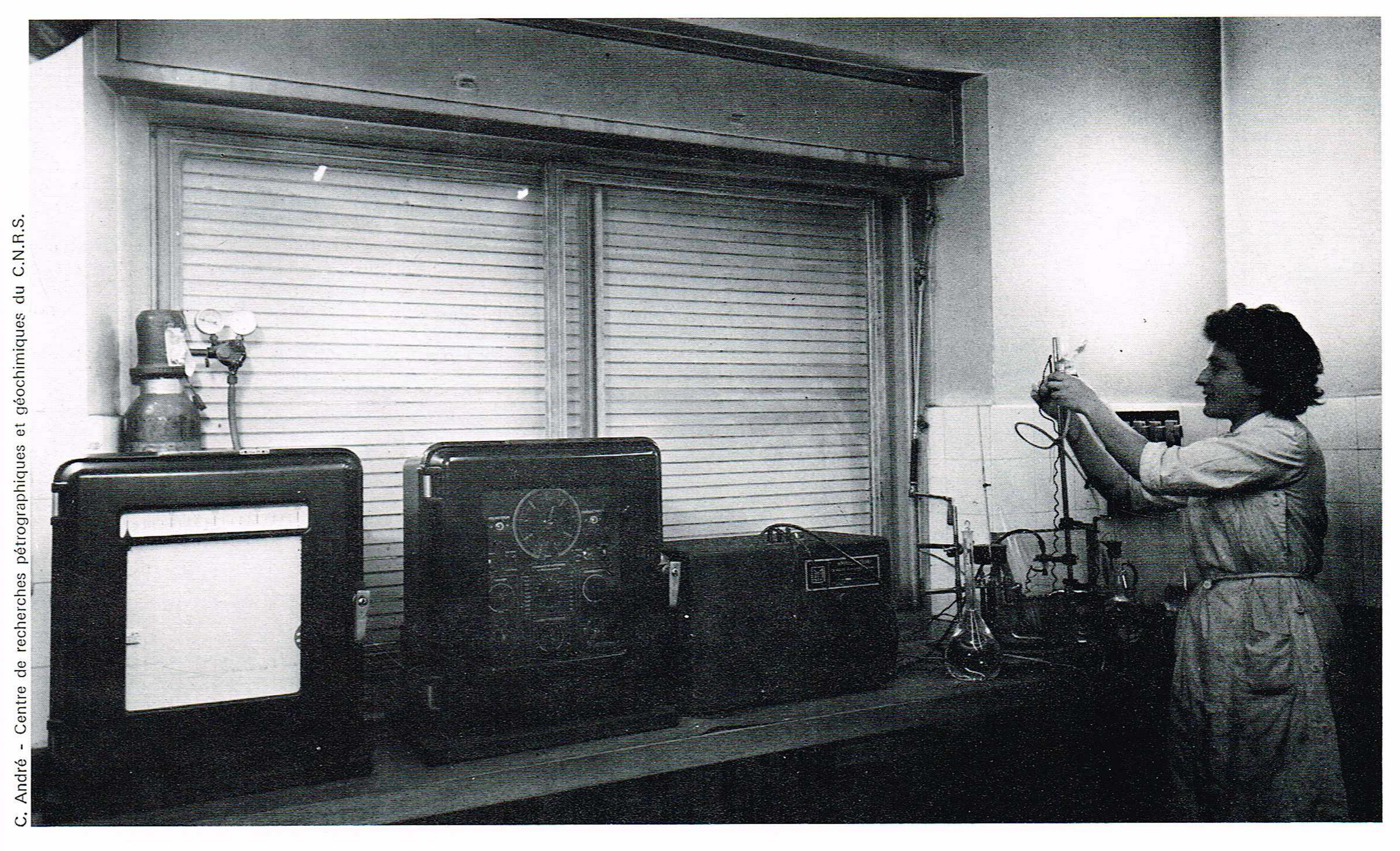
A. Rizzi

▲ ***Vue d'ensemble d'un* spectrophotomètre à absorption atomique ; *cet instrument est utile pour l'analyse quantitative des métaux.***

A. Rizzi



▶ ***Détail du* spectrophotomètre à absorption atomique *illustré ci-dessus ; la zone de la flamme est colorée par des sels de lithium.***


C. André - Centre de recherches pétrographiques et géochimiques du C.N.R.S.

▲ ***Laboratoire d'analyse quantitative des silicates par voie humide; ici, le*** **polarographe de Meci** ***pour le dosage des traces de certains métaux.*** **L'analyse polarographique** ***est une des techniques électrochimiques les plus importantes.***

Méthodes électrochimiques

Le principe de nombreux instruments d'analyse est fondé sur des phénomènes électrochimiques; destinés surtout à l'exécution de titrages de solutions, on range ces instruments parmi les systèmes classiques de l'analyse volumétrique.

Titrage potentiométrique

Pour effectuer un titrage potentiométrique, on place deux électrodes dans la solution à titrer : l'une est l'électrode de référence, l'autre est appelée électrode indicatrice. La nature de cette dernière dépend du type de réaction qui se produit au cours du titrage. On suit l'évolution de la différence de potentiel entre les deux électrodes durant le titrage : une élévation soudaine, ou une baisse, marque le point de virage. Aujourd'hui, certains de ces instruments sont automatiques : une brusque variation actionne un dispositif qui ferme automatiquement la burette, permettant ainsi à l'analyste de vaquer, pendant ce temps, à d'autres occupations.

Les titrages potentiométriques présentent deux avantages par rapport aux titrages à l'aide des indicateurs habituels : ils sont généralement plus précis, et surtout ils peuvent être utilisés pour les solutions fortement colorées, l'emploi d'un indicateur de virage étant dans ce cas impossible.

Titrage conductimétrique

On introduit dans la solution à étudier deux électrodes de platine platiné (c'est-à-dire recouvertes de platine finement divisé). On mesure la conductibilité (ou la résistivité) de la solution, et cela plusieurs fois au cours du titrage. Une brusque variation du tracé marque le point final. Ce titrage est toutefois moins précis que celui qui se fonde sur l'emploi d'indicateurs ou que la méthode potentiométrique. Cependant, lorsqu'il s'agit de titrer des acides très faibles, cette méthode est la seule qui offre des résultats satisfaisants. Elle se révèle aussi très utile dans le cas de solutions colorées; le titrage conductimétrique est préféré au titrage potentiométrique lorsqu'on ne dispose pas d'électrodes indicatrices satisfaisantes.

Dans les titrages conductimétriques usuels, on emploie un courant d'une fréquence d'environ 1 000 cycles par seconde. Dans les titrages à haute fréquence (10^6 hertz), il est possible de disposer les électrodes en dehors de la solution étudiée, sur les côtés opposés du becher qui la contient. Les courbes de titrage ainsi obtenues présentent un aspect différent des tracés habituels, mais, dans ce cas aussi, le point final est marqué par un net changement de la pente de la courbe.

Par rapport aux méthodes volumétriques traditionnelles, les méthodes plus récentes présentent un avantage : il n'est plus nécessaire d'éviter soigneusement de dépasser la neutralité. Ajouter un excès de substance titrante n'est plus une erreur à éviter, mais une opération que l'on accomplit toujours. C'est à partir du tracé obtenu que l'on mesure la concentration.

Polarographie

La polarographie ou analyse polarographique est une des techniques électrochimiques les plus importantes; dans les polarographes, une des électrodes (l'électrode négative) est constituée par du mercure contenu dans un récipient approprié et qu'on laisse s'égoutter dans la solution, à la vitesse de 20 à 30 gouttes par minute, à travers un tube capillaire plongeant dans la solution. Le mercure qui se rassemble au fond du récipient peut être relié au pôle positif du générateur. Si l'électrode positive est une électrode au calomel, ce n'est que mieux.

On augmente progressivement la force électromotrice entre les deux électrodes, tout en lisant fréquemment l'intensité de courant qui traverse la solution. On porte sur un graphique l'intensité lue en fonction de la force électromotrice; on note généralement des paliers sur le graphique; chacun de ceux-ci correspond à une espèce présente dans la solution et susceptible d'être réduite. Chaque palier est donc caractéristique d'une certaine substance; en outre, sa hauteur est proportionnelle à la concentration du soluté qui est réduit. Ainsi, la polarographie, comme certaines des méthodes déjà citées, permet d'effectuer simultanément des recherches qualitatives et quantitatives sur la même solution.

Les méthodes polarographiques exigent des instruments assez délicats et, de plus, une certaine expérience

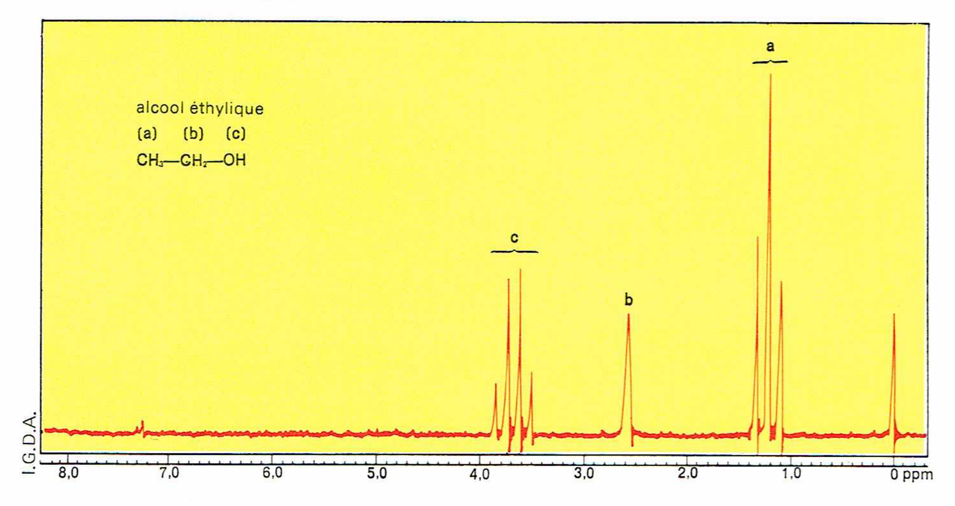
▶ *Un* spectromètre R. M. N. ; *la résonance magnétique nucléaire est plus une méthode d'identification des structures moléculaires organiques qu'une méthode d'analyse de routine.*

A. Rizzi

de la part de l'opérateur. Des calculs, parfois complexes, sont nécessaires pour l'interprétation des données; aussi la polarographie est-elle appliquée de préférence à certains problèmes particuliers qui ne peuvent être résolus autrement. En outre, elle fournit des résultats généralement moins précis que les opérations gravimétriques et volumétriques normales, sauf lorsqu'il s'agit de déterminer des éléments à l'état de traces. De là, l'emploi de la polarographie dans les analyses de minéraux.

Rappelons enfin que la technique polarographique est utilisée aussi pour reconnaître le point final dans les *titrages ampérométriques* (par lesquels on mesure l'intensité qui traverse la solution).

▼ *Le* spectre R. M. N. *de l'alcool éthylique.*



I.G.D.A.

Résonance magnétique nucléaire (R. M. N.)

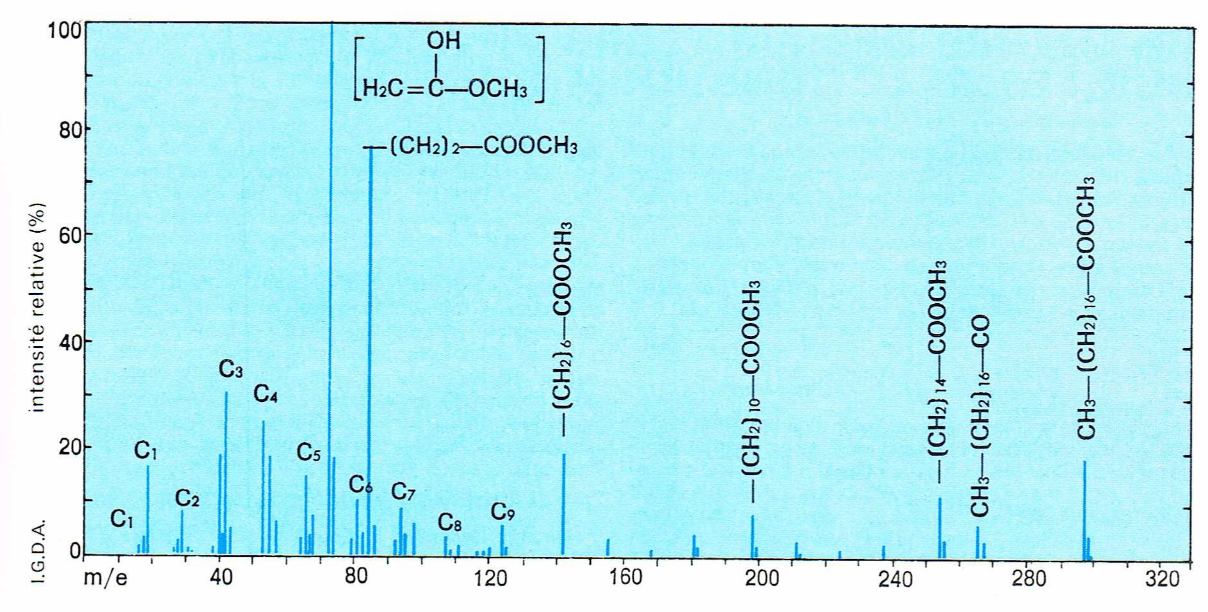
Son principe est fondé sur le fait que certains noyaux atomiques sont magnétiques et, par conséquent, s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. La spectroscopie R. M. N. consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour modifier l'alignement des noyaux dans un champ magnétique.

Le nombre des atomes dont le noyau est magnétique est très élevé (H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, etc.). Pratiquement, la résonance magnétique nucléaire est utilisée avec l'hydrogène, et aussi avec le ^{19}F et le ^{31}P. En fait, dans la majorité des cas, lorsqu'on ne précise pas, on considère les spectres R. M. N. de l'hydrogène ^{1}H. Sans entrer dans le détail de cette technique d'identification, très précieuse en chimie organique, on peut dire qu'elle permet d'établir pour chaque composé une véritable fiche d'identification. Chaque hydrogène, selon son environnement, peut être mis en évidence. Ainsi, dans le cas classique de la molécule d'éthanol (CH_3—CH_2OH), on peut identifier les H du groupe méthyle (CH_3), ceux du groupe méthylène (CH_2) et celui de l'hydroxyle (OH).

La R. M. N. est plus une méthode d'identification des structures moléculaires en chimie organique qu'une méthode d'analyse de routine. Elle a rendu des services très grands dans la recherche en chimie organique.

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse consiste à bombarder par un faisceau d'électrons de moyenne énergie, sous vide poussé, les molécules à analyser. On identifie ensuite les particules chargées résultant de la fragmentation en ions de la molécule d'origine. Les spectromètres de masse du



◀ ***Le spectre de masse du stéarate de méthyle. La spectrométrie de masse consiste à bombarder par un faisceau d'électrons de moyenne énergie, sous vide poussé, les molécules à analyser.***

commerce analysent en fait les particules chargées positivement. La molécule, à partir d'un ion moléculaire, se scinde en un certain nombre de fragments ionisés, dont l'ensemble constitue le *spectre de masse*. Tous les ions formés sont dispersés et focalisés au moyen de champs électromagnétique et électrostatique. Les particules de même rapport m/e (m étant leur masse, et e la charge de l'ion) se focalisent suivant des paraboles ; à chaque parabole correspond une masse. On mesure les rapports d'abondance des ions ayant même rapport m/e.

Autres méthodes d'analyse

Il faudrait encore citer les méthodes permettant d'analyser ou d'identifier les corps par **analyse thermique différentielle** ou par **calorimétrie différentielle.**

Enfin, il n'est guère d'applications importantes de la chimie (matières plastiques, élastomères, détergents, etc.) qui, outre les méthodes « classiques » que nous venons de décrire, ne soient obligées d'avoir recours à des *techniques spécifiques d'identification ou de dosage*. Il est donc impossible de passer en revue toutes les méthodes d'analyse utilisées par les chimistes, et nous limiterons cette description aux méthodes les plus importantes que nous venons d'étudier.

BIBLIOGRAPHIE

BELLAMY L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules,* Wiley, New York, 1958. - BELLAMY L. J., *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques,* Dunod, Paris, 1967. - CHARLOT G., *Chimie analytique quantitative : I. Méthodes chimiques et physico-chimiques ; II. Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments,* Masson, Paris, 1974. - REILLEY C., *Experiments for Instrumental Methods (a Laboratory Manual),* Mac Graw Hill, London, 1961. - SILVERSTEIN R. M., BASILER G. C., *Identification spectrométrique des composés organiques,* Masson, Paris, 1968. - SURRUGUE J., *Techniques générales du laboratoire de physique,* 2e éd., C. N. R. S., Paris, 1965.



Castano-Ciboldi

◀ **Un spectromètre de masse ; *l'instrument analyse en fait les particules chargées positivement.***

INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES

Les réactions chimiques sont influencées par un certain nombre de facteurs physiques comme la température, la pression et la concentration. Elles peuvent en outre être favorisées par la lumière ou d'autres radiations, par le passage d'un courant électrique, etc.

Le but de ce chapitre est de passer en revue l'influence qu'exercent sur la réaction chimique ces facteurs généralement mis à profit dans les processus industriels.

Influence de la chaleur - Thermochimie

Généralement, les réactions chimiques sont accompagnées d'effets thermiques : celles qui produisent de la chaleur sont dites *exothermiques,* celles qui en absorbent sont *endothermiques;* quelques rares réactions sont *athermiques,* c'est-à-dire qu'elles ont lieu sans absorption ni dégagement de chaleur. De même, la dissolution d'un solide dans un liquide et le passage d'un état d'agrégation de la matière à un autre (fusion, sublimation, évaporation, etc.) sont accompagnés d'échanges thermiques.

La mesure des quantités de chaleur cédées ou absorbées est l'objet de la *thermochimie;* les appareils utilisés pour la mesure sont le *calorimètre* et la *bombe calorimétrique.*

Le principe de base de la thermochimie est celui de la *conservation de l'énergie.* Des systèmes chimiques différents ont des contenus énergétiques différents. Il en résulte que l'énergie totale des produits d'une réaction peut différer de celle des réactifs. C'est la raison pour laquelle les réactions sont généralement accompagnées d'un dégagement de chaleur ou, au contraire, nécessitent une absorption de chaleur. Comme on l'a vu à propos de la thermodynamique, la mesure de la quantité de chaleur cédée ou absorbée durant une réaction est donnée par la variation, durant la transformation, de la fonction thermodynamique appelée enthalpie (désignée par la lettre H).

Comme l'enseigne le premier principe de la thermodynamique, l'énergie totale d'un système doit rester *constante;* en d'autres termes, les différentes formes d'énergie se transforment les unes dans les autres, ce qui s'exprime par la relation :

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V$$

où ΔU est la variation d'énergie du système lors d'une transformation, Q_P la quantité de chaleur absorbée ou cédée lors de la transformation, et $P\Delta V$ le travail à pression constante (P est la pression, et V le volume). Cette relation peut s'écrire :

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

Si l'on considère une transformation chimique définie correspondant au passage d'un état A à un état B dont les énergies sont respectivement U_A et U_B, on a :

$$\Delta U = U_B - U_A \text{ et } \Delta V = V_B - V_A$$

et la relation précédente peut s'écrire :

$$Q_P = (U_B - U_A) + P\,(V_B - V_A) = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$$

ou $Q_P = H_B - H_A = \Delta H$
avec $H = U + P\Delta V$

H est l'*enthalpie* (mais on l'appelle aussi le contenu thermique ou la fonction thermique à pression constante) et ne dépend que de l'état dans lequel se trouve le système et non de la manière dont le système a été amené à cet état. Lorsqu'une réaction chimique est accompagnée d'une variation de volume (c'est le cas des réactions où interviennent des gaz), l'effet thermique dépend du fait que la pression est maintenue constante ou pas. Généralement, on considère les réactions comme intervenant à la pression atmosphérique, et les effets thermiques de la réaction sont exprimés en termes de ΔH qui, dans ce cas, est la *chaleur de réaction.* Par convention, ΔH représente la chaleur absorbée dans la réaction, et la chaleur cédée par la réaction est désignée par $-\Delta H$.

En thermochimie, il est nécessaire d'indiquer l'état (solide, liquide ou gazeux) des réactifs et des produits, ainsi que l'effet thermique qui les accompagne. Ainsi, la combustion du carbone avec production de CO_2 et de chaleur s'écrit :

$$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)\Delta H = -94{,}03 \text{ kcal}$$

Cette notation exprime le fait que, lorsque 12 g de carbone solide réagissent avec 32 g d'oxygène gazeux à pression constante, il se forme 44 g d'anhydride carbonique gazeux, et l'enthalpie diminue de 94,03 kcal, c'est-à-dire que la réaction dégage 94,03 kcal.

Parfois, pour exprimer directement la production de chaleur par une réaction chimique, on l'écrit de la façon suivante :

$$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 94{,}03 \text{ kcal}$$

On considère alors en quelque sorte la chaleur dégagée comme un produit de la réaction.

Définitions

Avant d'aborder l'étude de la production de chaleur par une réaction chimique et de l'action de la chaleur sur les réactions chimiques, il est utile de rappeler quelques définitions.

Chaleur massique

Les corps diffèrent les uns des autres par la quantité de chaleur nécessaire pour produire une augmentation de température donnée dans une certaine masse de ces corps. Supposons que la quantité de chaleur Q fournie à un corps augmente sa température de ΔT. On nomme *capacité calorifique* du corps le rapport de la chaleur fournie à l'augmentation de température : $Q/\Delta T$.

Pour obtenir une valeur caractéristique du composé qui constitue le corps envisagé, on introduit la notion de *chaleur massique* qui est définie comme la capacité calorifique par unité de masse d'un corps constitué de ce composé : $Q/m\Delta T$. La *chaleur massique* est numériquement égale à la quantité de chaleur qui doit être fournie à l'unité de masse du corps pour augmenter sa température de 1 °C.

La *chaleur massique* est exprimée en joules par unité de masse et par degré. Cependant, dans de nombreuses mesures calorimétriques on rapporte la chaleur massique du composé étudié à celle de l'eau, liquide qui a été choisi pour définir la calorie. C'est la raison pour laquelle les chaleurs massiques sont parfois exprimées en calories.

On peut noter comme un fait expérimental que, pour beaucoup d'éléments à l'état solide, le produit de la chaleur massique par la masse atomique est toujours d'environ 6,3. Ceci constitue la *loi de Dulong et Petit.*

Chaleur de fusion

Si l'on fournit de la chaleur à un composé (qui ne soit pas de nature vitreuse), on observe au point de fusion que la température reste constante jusqu'à ce que tout le solide soit transformé en liquide et qu'elle continue de monter après cette fusion. Cela signifie que, à la température de fusion, il faut fournir au solide une certaine quantité de chaleur pour le faire passer à l'état liquide. Lorsque l'on rapporte la chaleur fournie pour la fusion à une mole du solide, on parle de *chaleur molaire de fusion.*

Inversement, lorsqu'un liquide se solidifie, il cède une quantité de chaleur égale à sa chaleur de fusion, et que l'on appelle la *chaleur de solidification.*

Chaleur d'évaporation (ou de vaporisation) et de sublimation

La *chaleur d'évaporation* est la quantité de chaleur par unité de masse que l'on doit fournir à une substance à sa température d'ébullition pour la transformer complètement dans sa forme gazeuse à cette température. Ainsi, l'évaporation (ou la vaporisation) de l'eau s'écrit :

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)\Delta H = 9{,}717 \text{ kcal}$$

La *chaleur de sublimation* est la quantité de chaleur par unité de masse pour le passage direct de l'état solide à l'état gazeux.

Chaleur de dissolution

La dissolution d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dans un liquide est un processus qui s'accompagne d'un

effet thermique. La dissolution peut fréquemment s'accompagner de phénomènes de solvatation (interaction de la substance avec le solvant) qui présentent aussi des effets thermiques. Pour cette raison, la mesure de la chaleur de dissolution est souvent très complexe. On note expérimentalement que la dissolution des gaz dans les liquides est toujours exothermique, la solution des liquides dans les liquides est généralement exothermique, et la dissolution des solides dans les liquides est soit exothermique, soit endothermique.

Chaleur de réaction

C'est la quantité de chaleur absorbée ou produite lors d'une réaction chimique. Il est important de se souvenir que la chaleur de réaction dépend de l'état physique des réactifs et des produits. Ainsi, si l'on considère la chaleur de formation de l'eau à partir de ses éléments pris à l'état gazeux, selon que l'eau formée est gazeuse ou liquide, on observe une différence de 9,717 kcal. Cela correspond dans le cas de la formation d'eau liquide à la chaleur de liquéfaction de la vapeur :

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (g)\ \Delta H = -115{,}60\ \text{kcal}$$
$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (l)\ \Delta H = -(115{,}60 + 9{,}717)\ \text{kcal}$$

Chaleur de formation

C'est la variation d'enthalpie qui résulte de la formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments pris à l'état standard, c'est-à-dire sous leur forme stable, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique. Par convention, l'enthalpie de tous les éléments prise à 25 °C (298 °K) est égale à zéro ; il s'ensuit que l'enthalpie d'un composé est égale à sa chaleur de formation.

Si l'on connaît la chaleur de formation de toutes les substances qui participent à une réaction, il est possible de calculer l'effet thermique de celle-ci. Si l'on considère par exemple la combustion du méthane :

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$$

On sait que la chaleur de formation du méthane est de : — 17,9 kcal/mole, que l'oxygène est à l'état standard, que la chaleur de formation de l'anhydride carbonique est — 94,0 kcal/mole, et que la chaleur de formation de l'eau est — 68,3 kcal/mole, valeur qu'il faut multiplier par 2 puisqu'il se forme deux molécules d'eau. La chaleur de réaction est donnée par :

$$\Delta H = [-94{,}0 + 2\ (-68{,}3)] - (-17{,}9) = -212{,}7\ \text{kcal}$$

Cela signifie que la combustion d'une molécule de méthane libère 212,7 kcal.

De la même manière, on peut calculer la chaleur de formation d'un composé qui participe à une réaction lorsque l'on connaît la chaleur de réaction et la chaleur de formation de tous les autres composés qui y participent.

De plus, les chaleurs de formation qui ne peuvent pas être mesurées directement en étudiant la réaction de formation à partir des éléments peuvent être calculées indirectement, en raison du principe de l'additivité des chaleurs de réaction ; c'est la *loi de Hess*. Cette loi, qui est la plus importante en thermochimie, est fondée sur des considérations expérimentales et dit que l'effet thermique d'une réaction chimique est toujours le même, indépendamment du fait que la réaction a lieu en une seule étape ou en plusieurs. C'est une conséquence du premier principe de la thermodynamique.

Si l on fixe l'état initial et final du système en réaction, la variation de la quantité de chaleur est fixée et ne dépend pas du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final. Cela permet de calculer indirectement une chaleur de réaction, comme va l'illustrer l'exemple suivant : supposons que l'on veuille calculer la chaleur de formation du carbonate de calcium, c'est-à-dire l'effet thermique de la réaction :

$$Ca\ (s) + C\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow CaCO_3\ (s)$$

Cette réaction offre beaucoup trop de difficultés pour être étudiée directement. Par contre, on connaît bien les trois réactions suivantes :

$$Ca\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CaO\ (s) + 151{,}85\ \text{kcal}$$
$$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 94{,}05\ \text{kcal}$$
$$CaO\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow CaCO_3\ (s) + 42{,}55\ \text{kcal}$$

Si l'on ajoute membre à membre les trois équations précédentes, on obtient :

$$Ca\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) + C\ (s) + CaO\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g) + CaCO_3\ (s)$$

dont l'effet thermique global est de 288,45 kcal. Comme on le voit, il suffit d'éliminer les composés qui figurent à la fois dans les deux membres de l'équation pour trouver la réaction que l'on désirait étudier.

Pour vérifier l'exactitude du résultat, on peut considérer une autre méthode. On passe cette fois par le carbure de calcium :

$$Ca\ (s) + 2C\ (s) \rightarrow CaC_2\ (s) + 15{,}0\ \text{kcal}$$
$$CaC_2\ (s) + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow CaCO_3\ (s) + CO_2\ (g) + 367{,}5\ \text{kcal}$$
$$94{,}05\ \text{kcal} + CO_2\ (g) \rightarrow C\ (s) + O_2\ (g)$$

En additionnant membre à membre et en éliminant dans chaque membre les composés identiques, on trouve :

$$Ca\ (s) + C\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow CaCO_3\ (s) + 288{,}45\ \text{kcal}$$

résultat analogue au précédent.

Calorimétrie

La donnée que l'on mesure expérimentalement en thermochimie est, comme on vient de le voir, la quantité de chaleur qui accompagne la réaction ou le changement d'état ; les instruments qui permettent cette mesure sont les calorimètres.

Un *calorimètre* est constitué par un récipient plein d'eau (que l'on désignera par A), muni d'un thermomètre de précision et d'un agitateur, et dans lequel on immerge le récipient où l'on réalise la réaction.

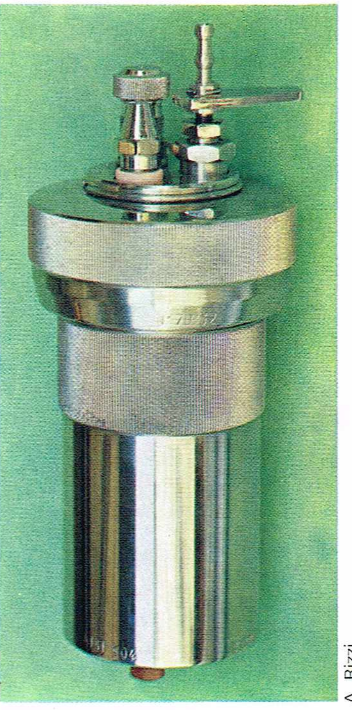
Dans le cas des combustions, on utilise un appareil appelé *bombe calorimétrique*. C'est un récipient fermé, en acier. L'oxygène sous pression alimente la combustion que l'on déclenche par un courant électrique grâce à deux électrodes.

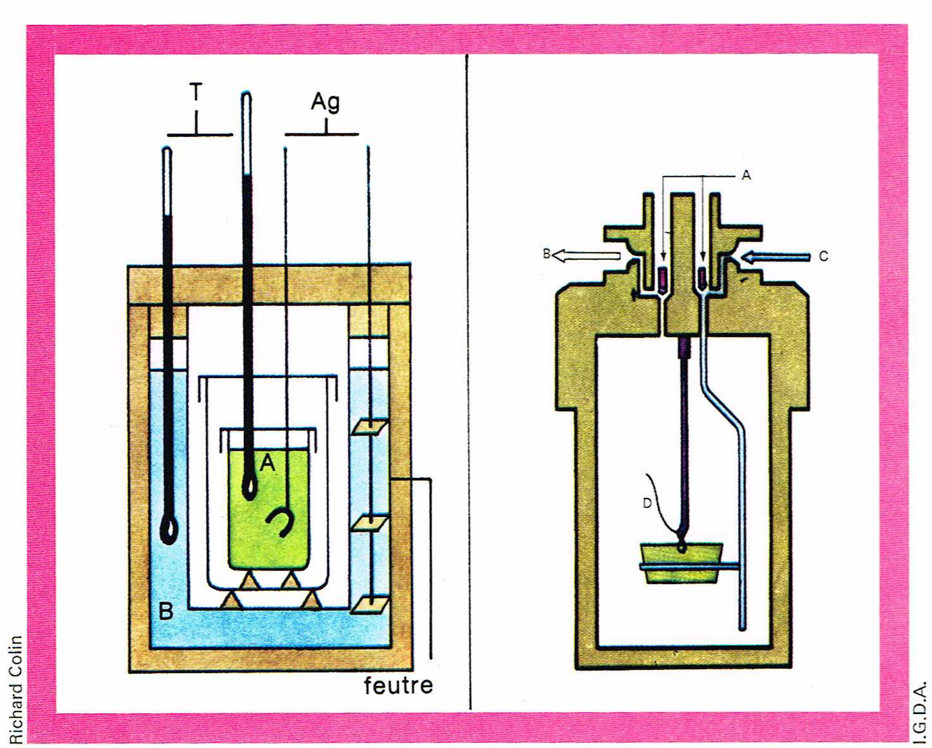
Le récipient A est à son tour situé dans un récipient B plus grand, plein d'eau maintenue à une température constante par un dispositif thermostatique. Entre les deux récipients, une couche d'air joue le rôle d'isolant thermique. On mesure expérimentalement l'augmentation de température de l'eau contenue dans le récipient A.

Un autre type de calorimètre est le *calorimètre à glace* dans lequel le récipient A contient de la glace à la place de l'eau. La chaleur dégagée par la réaction est mesurée en tenant compte de la quantité de glace qui a disparu et dont on connaît avec précision la chaleur molaire de fusion.

▼ *A gauche, le* **calorimètre de Berthelot-Mahier-Kröcker** *; on voit nettement les thermomètres et le petit moteur actionnant l'agitateur. A droite, une* **bombe calorimétrique** *utilisée pour la mesure du pouvoir calorifique des substances combustibles.*


A. Rizzi


A. Rizzi



Richard Colin

I.G.D.A.

▲ *A gauche, schéma d'un* **calorimètre :** **T,** *thermomètres;* **Ag,** *agitateurs;* **A,** *le vase calorimétrique où s'effectue la réaction;* **B,** *récipient plein d'eau maintenue à une température constante. A droite, schéma d'une* **bombe calorimétrique** *fonctionnant sous vide :* **A,** *valvules;* **B,** *vide;* **C,** *oxygène;* **D,** *fil d'allumage.*

Dans tous les types de calorimètres, les pertes de chaleur à l'extérieur de l'appareil sont sinon complètement nulles, du moins pratiquement négligeables. On peut considérer qu'une partie de la chaleur dégagée par la réaction sert à augmenter la température des différentes parties du calorimètre (récipient, thermomètre, agitateur, etc.). Cette quantité de chaleur, qui dépend du calorimètre, peut être déterminée en réalisant dans le calorimètre la combustion d'une substance de pouvoir calorifique connu et en calculant la différence $\Delta T_A - \Delta T$, dans laquelle ΔT_A est l'augmentation de température que l'on devrait observer d'après la théorie, et ΔT la mesure réelle. La *valeur en eau d'un calorimètre,* pour chaque calorimètre, est une constante qui dépend de ses caractéristiques de construction et correspond à la quantité d'eau capable d'absorber la quantité de chaleur absorbée par l'appareil (récipient, agitateur, thermomètre, etc.).

Une des applications pratiques de la thermochimie est la mesure de la chaleur de combustion et du pouvoir calorifique des combustibles. Pour les solides et les liquides, on utilise généralement la *bombe calorimétrique de Mahler,* et on exprime le pouvoir calorifique en calories par gramme ou en kilocalories par kilogramme. Ces valeurs sont importantes pour déterminer la valeur commerciale des combustibles et leurs utilisations.

La mesure du pouvoir calorifique des gaz combustibles est en général plus complexe. On utilise dans ce cas le *calorimètre de Junkers,* qui est fondé sur le principe suivant : pour céder à de l'eau la chaleur de combustion d'un gaz dans l'air, il est nécessaire de faire passer les gaz de combustion dans un serpentin immergé dans une quantité d'eau donnée dont on mesure l'augmentation de température. Dans ce cas, le pouvoir calorifique est rapporté à 1 m^3 de gaz.

Réactions thermiques

Ainsi, la thermochimie permet de calculer la quantité de chaleur liée à une réaction chimique. Par ailleurs, la chaleur fournie à un système est un moyen simple de favoriser sa transformation chimique.

On sait qu'une élévation de la température exerce un effet favorable sur l'évolution d'un système. Une réaction qui se produit avec une vitesse V au voisinage de la température ambiante voit sa vitesse multipliée par 2 lorsque la température augmente de 10 °C (c'est le *coefficient de Van't Hoff*). Tous les systèmes métastables, même ceux dont la transformation s'accompagne d'un dégagement de chaleur, ont besoin pour réagir de recevoir une certaine quantité d'énergie, dite *énergie d'activation*.

Mais, si l'élévation de température accroît la vitesse d'une réaction, elle en modifie en même temps la constante d'équilibre. Dans le cas des réactions exothermiques, l'élévation de température peut réduire le degré d'avancement au point que l'activation thermique n'est pas souhaitable. L'activation d'une réaction par la chaleur, bien que théoriquement la plus simple, n'est pas toujours sans inconvénients. En effet, pour fournir des calories à une réaction chimique, le moyen le plus simple est de réaliser une autre réaction chimique : la *combustion*. Mais la calorie n'est pas gratuite, elle consomme du charbon, du gaz naturel, du pétrole, nécessite des brûleurs, des fours, etc. De plus, le rendement thermique est souvent médiocre par suite de pertes de calories pour le chauffage du milieu extérieur à la réaction.

On peut parfois coupler une réaction endothermique avec une réaction exothermique. Ainsi, dans certains procédés de synthèse de l'acétylène à partir d'hydrocarbures, on brûle une partie de la charge pour apporter les calories nécessaires à la réaction endothermique du cracking. De même, dans la production d'éthylène par steam-cracking du naphta, c'est le fuel-oil produit lors du cracking qui apporte aux fours de pyrolyse les calories nécessaires.

Une caractéristique importante des réactions purement thermiques est leur manque de sélectivité. En effet, lorsqu'un système peut donner lieu à plusieurs réactions, la chaleur active avec la même efficacité toutes les réactions possibles. C'est la raison pour laquelle la plupart des réactions chimiques industrielles utilisent des catalyseurs qui favorisent une réaction par rapport aux autres.

A. Rizzi

▶ *Modèle du* **calorimètre de Junkers;** *on l'utilise pour la mesure du pouvoir calorifique des gaz combustibles.*

Influence de la lumière - Photochimie

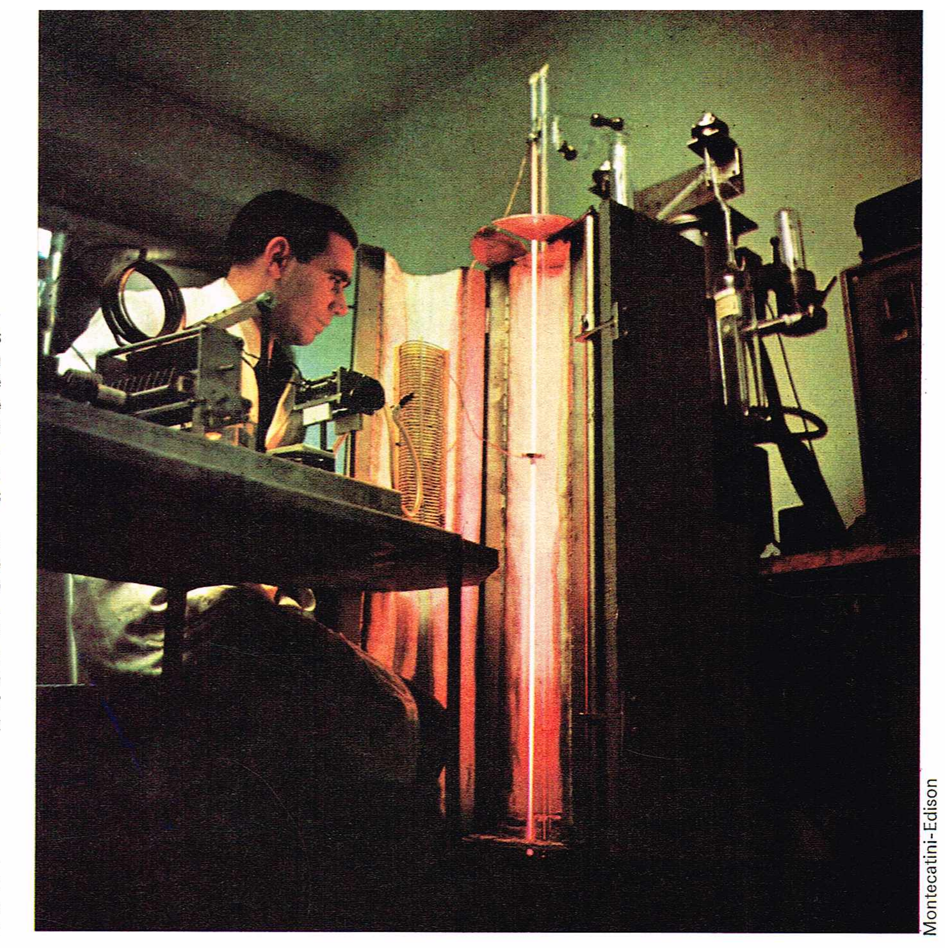
La lumière est un moyen très sélectif d'activer certaines réactions chimiques. Par ailleurs, certaines réactions s'accompagnent d'émission de radiations lumineuses. La photochimie étudie la production et l'absorption de radiations lumineuses par les réactions chimiques. Cette définition inclut des phénomènes divers comme la fluorescence, la phosphorescence, la chimioluminescence, et surtout la réaction chimique catalysée par la lumière, ainsi que les effets des radiations lumineuses sur la structure des substances chimiques.

Parmi ces réactions dites photochimiques, celle qui a la plus grande importance puisqu'elle est indispensable à la vie des plantes et des animaux est la *photosynthèse chlorophyllienne*. Pendant le jour, l'énorme énergie lumineuse qui nous vient du Soleil frappe la Terre et rend possible, grâce à l'intervention de la chlorophylle, la formation de substances à haut contenu énergétique que sont les glucides et l'oxygène moléculaire à partir des substances de bas contenu énergétique que sont l'anhydride carbonique et l'eau :

$$nH_2O + nCO_2 \xrightarrow[\text{chlorophylle}]{\text{énergie lumineuse}} (CH_2O)_n + nO_2$$

La première observation du phénomène photochimique remonte au XVIIIe siècle, lorsque S. Hales mit en évidence l'importance essentielle de la lumière pour la croissance des végétaux et que C. W. Scheele observa l'instabilité des sels d'argent à la lumière.

Un siècle plus tard, T. von Grutthus et C. A. Draper formulaient le principe que seule la lumière absorbée peut provoquer une transformation photochimique. Ce principe apparemment très simple est connu aujourd'hui sous le nom de *premier principe de la photochimie*. Il implique la nécessité de connaître le spectre d'absorption de la substance, c'est-à-dire sa capacité d'absorber les radiations en fonction de leurs longueurs d'onde, et de plus impose l'usage de sources fournissant la radiation adéquate.



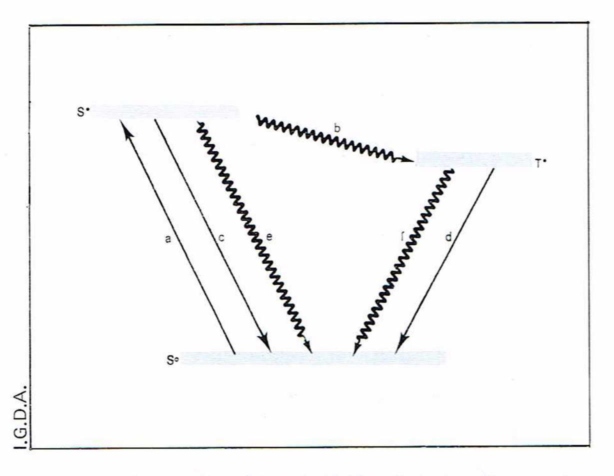
Montecatini-Edison

▲ *Remplissage d'un laser à gaz. L'utilisation des lasers en photochimie s'est récemment enrichie de nouvelles découvertes et d'applications pratiques.*

▼ *Étude sur la croissance des plantes et l'influence de la lumière ; ici, recherche sur la structure chimique du phytochrome (laboratoires Du Pont, centre de recherche expérimentale à Brandywine - Delaware).*

Launois-Rapho

▶ ***Diagramme des transitions électroniques :*** ***S°, état énergétique fondamental;*** ***S*, état singulet excité, obtenu par absorption d'énergie lumineuse selon*** **a** ***;*** ***T*, état triplet excité, obtenu à partir de S* avec émission de chaleur, selon*** **b** ***;*** **c,** ***fluorescence;*** **d,** ***phosphorescence;*** **e,** ***conversion interne.***



I.G.D.A.

Une étude systématique de l'effet de la lumière sur les réactions et sur les substances chimiques a été effectuée dans la première décennie du XXe siècle par les chimistes Ciamician, Silber et Paterno, mais le manque de connaissances théoriques en physique et en chimie et le faible développement des techniques expérimentales de laboratoire ne permettaient souvent pas de caractériser les produits de la réaction ni de comprendre leur mode de formation.

Aujourd'hui, grâce aux travaux sur la structure de l'atome et de la molécule et grâce à la théorie quantique, on sait que, lorsqu'une molécule est impliquée dans une réaction provoquée par la lumière, le premier acte de la réaction (processus primaire) est constitué par l'absorption d'un seul quantum de radiation : cela constitue le *deuxième principe de la photochimie.*

Le processus photochimique

Une réaction chimique se produit entre molécules de réactifs ayant une énergie supérieure à un certain niveau d'énergie nécessaire à la réalisation de la réaction. Souvent, en effet, les réactifs doivent être chauffés ou nécessitent la présence d'un catalyseur approprié.

Dans le cas des réactions photochimiques, l'énergie nécessaire à la réaction est fournie par une radiation lumineuse. Selon la théorie quantique, on a attribué à la lumière une nature corpusculaire en plus de son caractère ondulatoire classique. A chaque radiation de longueur d'onde λ est associé un photon (corpuscule ou quantité de lumière) qui transporte une quantité d'énergie E égale à :

$$E = h\frac{c}{\lambda} = h\nu$$

où h est la constante de Planck de valeur: $6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg.s, λ la longueur d'onde de la radiation, ν la fréquence de la radiation en s^{-1}, et c la vitesse de la lumière égale à $3 \cdot 10^{10}$ cm/s.

Une molécule possède une énergie propre E_{tot} qui comprend une énergie rotationnelle E_{rot}, une énergie vibrationnelle E_{vib}, et une énergie électronique $E_{élect}$ telles que :

$$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib} + E_{élect}.$$

L'énergie rotationnelle et l'énergie vibrationnelle sont en relation avec les mouvements de la molécule et toutes les vibrations de ses atomes et des groupes d'atomes. L'énergie électronique dépend de la distribution des électrons dans les différents niveaux énergétiques autour du noyau. Si les électrons occupent le niveau énergétique le plus bas (ils sont à l'*état fondamental*), l'énergie électronique est minimale. Lorsqu'un photon entre en collision avec la molécule d'un composé, il lui cède son énergie en provoquant une augmentation de $E_{élect}$, grâce au passage d'un électron d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau d'énergie supérieur *(état excité)*. La durée de ce transfert d'énergie est si brève que, pendant ce temps, la position des noyaux des atomes de la molécule n'est pas modifiée *(principe de Franck-Condon)*.

La différence d'énergie entre le niveau électronique excité et le niveau fondamental est égale à l'énergie du photon :

$$E_{état\ excité} - E_{état\ fondamental} = E_{photon} = h\nu \quad (1)$$

Les radiations utilisées pour provoquer les réactions photochimiques se situent dans l'ultraviolet (2 000-4 000 Å) et le visible (4 000-7 000 Å).

Pour donner une idée de l'énergie mise en jeu, si l'on considère une mole de substance, elle contient $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molécules réelles et absorbe, en conséquence, l'énergie d'autant de photons. Cette quantité d'énergie est un *einstein*.

De l'équation $E = h\nu$, valable pour un photon, en tenant compte de la valeur numérique des différentes constantes, on tire que, pour une radiation de 7 000 Å de longueur d'onde, 1 einstein correspond à 40,8 kcal/mole et que, pour une radiation de 2 000 Å, il correspond à 143 kcal/mole. La relation énergétique imposée par l'équation (1) est une condition nécessaire mais non suffisante pour garantir l'absorption d'un photon par une molécule. D'autres conditions dictées par la mécanique quantique doivent être respectées. Dans la plupart des molécules à l'état énergétique fondamental, les électrons occupent les orbitales par paires de façon que leurs spins soient opposés. Cette disposition est l'*état fondamental* S° représenté par le symbole $\uparrow\downarrow$ dans lequel chaque flèche représente un électron avec son sens de spin.

Lorsqu'une radiation provoque le saut d'un électron d'un niveau fondamental S° à un niveau excité, l'électron doit conserver son spin, et l'état excité doit encore être un état singulet S* :

$$S° \xrightarrow{h\nu} S^*$$

graphiquement

$$\uparrow\downarrow \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix}\uparrow \\ \downarrow\end{matrix}$$

état fondamental S° *état excité* S*

Au contraire, le saut d'un électron avec inversion de spin de façon que, dans l'état excité, les deux électrons aient des spins parallèles, a une probabilité nulle (prohibé) ; c'est l'état triplet T* :

$$S° \xrightarrow{h\nu} T^*$$

graphiquement :

$$\uparrow\downarrow \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix}\downarrow \\ \downarrow\end{matrix}$$

état fondamental S° *état excité* T*

Une molécule qui a absorbé un quantum de radiation reste dans l'état électronique excité pendant un temps extrêmement court (de l'ordre du dix-millionième ou du cent-millionième de seconde), après quoi, l'énergie absorbée se dissipe d'une des trois manières suivantes : par émission d'énergie thermique, par émission d'énergie de radiation, par transformation chimique.

— *Émission d'énergie thermique.* Dans ce cas, l'énergie absorbée est transformée en chaleur et dissipée par chocs avec les molécules voisines. Ce processus est extrêmement important, car il peut soit permettre de passer de l'état singulet excité S* à l'état fondamental S° avec émission de chaleur, soit permettre de passer de l'état excité S* à l'état triplet T* avec émission de chaleur

$$S^* \rightarrow T^* + \text{chaleur}$$

Or, il est impossible d'atteindre cet état triplet directement par absorption d'un photon, comme on l'a vu plus haut.

— *Émission d'énergie lumineuse.* La radiation absorbée par une molécule peut être restituée telle quelle dans un état singulet, et c'est le *phénomène de fluorescence*. Au contraire, si l'émission se fait par un état triplet, c'est le *phénomène de phosphorescence*. Dans le langage courant, les deux termes fluorescence et phosphorescence sont souvent confondus et considérés comme synonymes; en réalité, il s'agit de phénomènes d'origines différentes.

— *Réaction chimique.* Une molécule dans un état électronique excité peut avoir absorbé suffisamment d'énergie pour provoquer la rupture d'une ou de plusieurs liaisons et former des molécules plus petites. L'énergie fournie est dissipée sous forme d'énergie de craquage. C'est un aspect pratique de la photochimie, intéressant pour les possibilités de synthèses au laboratoire et dans l'industrie. En comparaison des réactions provoquées

par la chaleur, les réactions photochimiques présentent la caractéristique d'être plus sélectives. Alors que, thermiquement, l'énergie est fournie à l'ensemble de la molécule, avec une radiation de longueur d'onde appropriée, il est possible de ne céder l'énergie qu'à un seul électron d'une liaison ou à un groupe d'atomes de la molécule et de provoquer ainsi la seule réaction désirée. De plus, alors que les produits d'une réaction sont déterminés principalement par la structure électronique des réactifs, il est possible d'atteindre par voie photochimique des produits non accessibles par d'autres voies.

Sources de radiations et appareils utilisés en photochimie

Comme source d'irradiation, on utilise habituellement une *lampe à vapeur de mercure* qui émet un spectre discontinu comme c'est indiqué dans la figure ci-contre, sur laquelle on a porté en abscisses la longueur d'onde en angströms et en ordonnées les potentiels en millivolts. Le spectre de la figure est celui d'une lampe à pression moyenne (1 atm) qui émet environ $14 \cdot 10^{19}$ photons par seconde.

Les réactions sont conduites dans des récipients en verre transparent. Le graphique ci-contre, en bas, donne la relation entre la transparence du verre et la longueur d'onde de la radiation pour les deux types les plus utilisés de matériau (le quartz et le Pyrex). On utilise le Pyrex lorsqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des longueurs d'onde inférieures à 3 000 Å, et le quartz pour l'intervalle compris entre 2 000 et 3 000 Å. S'il est nécessaire d'utiliser des radiations comprises dans un petit intervalle de longueur d'onde, on peut employer des filtres.

Rendement quantique

L'efficacité d'un processus photochimique est exprimée en termes de rendement quantique Φ :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de molécules ayant réagi}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Si, pour chaque photon absorbé, la molécule donne lieu à une réaction photochimique, le rendement quantique du processus est égal à l'unité. Ce cas est très rare, en général le rendement quantique est inférieur à 1.

Le nombre de molécules qui réagissent est mesuré par les techniques analytiques habituelles, et le nombre de photons absorbés par un actinomètre. Les actinomètres sont de deux types, soit physique, soit chimique.

Les *actinomètres physiques* sont utilisés principalement pour mesurer les radiations visibles. Ils sont constitués par une thermopile et un galvanomètre. La thermopile mesure l'énergie du faisceau lumineux convertie en chaleur. La chaleur libérée produit une force électromotrice (f. e. m.) dans un thermocouple dont une soudure est maintenue à l'obscurité. La f. e. m. engendrée est mesurée avec précision grâce à un galvanomètre ou à un microvoltmètre à haute impédance.

Les *actinomètres chimiques* sont utilisés de préférence pour mesurer les intensités des radiations ultraviolettes. Ils sont constitués par une solution d'une substance chimique qui absorbe la radiation employée et subit alors une transformation chimique bien déterminée. La substance qui se prête le mieux à ce but est le ferrioxalate de potassium qui, sous l'action des radiations ultraviolettes, se décompose en ferro-oxalate de potassium. La quantité de sel ferreux formé est dosée facilement par voie spectrophotométrique.

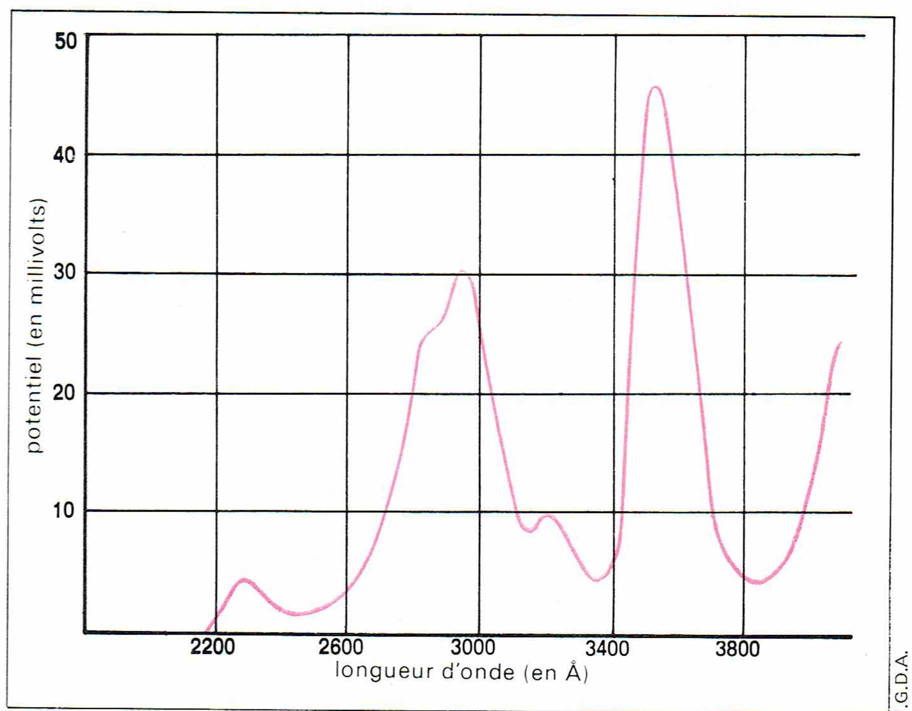
Réactions photochimiques

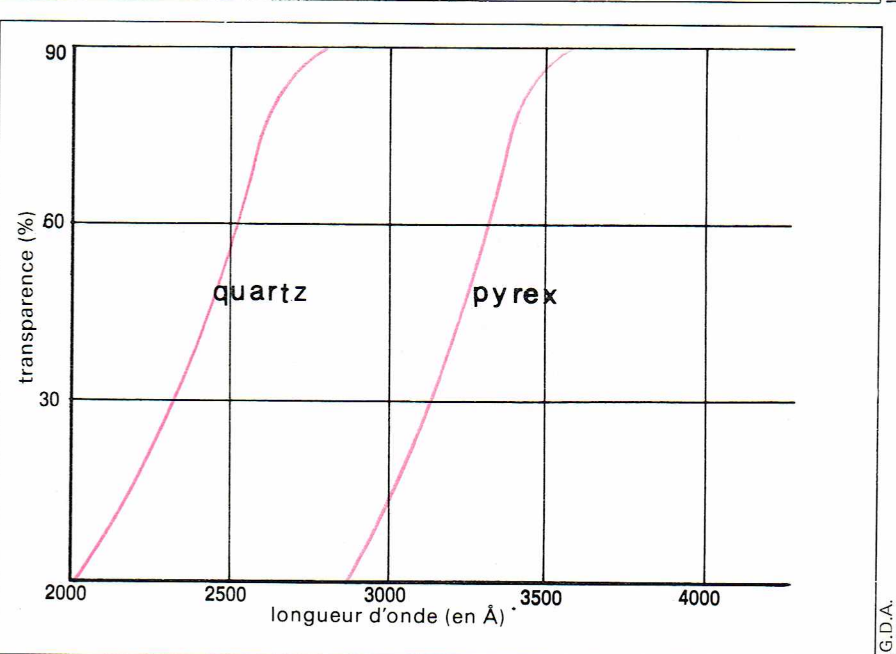
Malgré la sélectivité de son action, la lumière est un moyen d'activation des réactions encore peu utilisé industriellement. Les principales réactions photochimiques industrielles sont des chlorations. Ainsi, par chloration photochimique du méthane, on peut obtenir du **chlorure de méthyle**, du **chlorure de méthylène**, du **chloroforme** et du **tétrachlorure de carbone** :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$$

Le mécanisme de cette réaction est un mécanisme en chaîne initié par la transformation, sous l'influence de la lumière, d'une molécule de chlore, en deux radicaux Cl. :

$$\left.\begin{array}{ll} Cl{-}Cl & \rightarrow Cl. + Cl. \\ Cl. + CH_4 & \rightarrow HCl + CH_3. \\ Cl{-}Cl + CH_3. & \rightarrow CH_3Cl + Cl. \end{array}\right\} \textit{initiation}$$





▲ ***Diagrammes représentant le spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure (en haut) et la « transparence » aux rayons ultraviolets du verre (Pyrex) et du quartz.***

$$\left.\begin{array}{ll} Cl. + CH_4 & \rightarrow HCl + CH_3. \\ CH_3. + Cl_2 & \rightarrow CH_3Cl + Cl. \end{array}\right\} \textit{propagation}$$

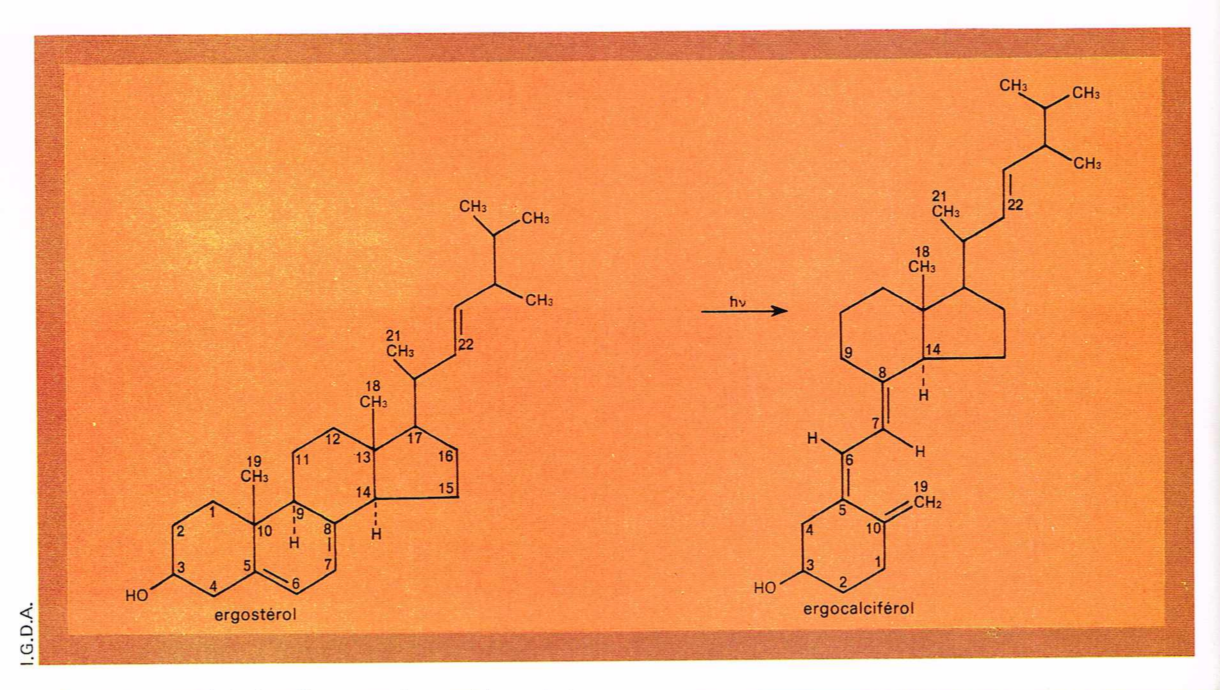
$$\left.\begin{array}{ll} Cl. + Cl. & \rightarrow Cl_2 \\ Cl. + CH_3. & \rightarrow CH_3{-}Cl \\ CH_3. + CH_3. & \rightarrow CH_3{-}CH_3 \end{array}\right\} \textit{rupture}$$

La chloration photochimique du benzène permet d'obtenir les isomères de l'**hexachlorocyclohexane**, dont l'un, l'isomère γ, a un pouvoir insecticide important. Le produit est commercialisé sous le nom de **Gammexane** (ou Lindane). Dans ce cas, il s'agit d'une réaction d'addition, et non de substitution comme la précédente :

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$$

H Cl
Cl Cl
H H
Cl Cl
H H
H Cl

▶ *Réaction de transformation de l'ergostérol en* **ergocalciférol** *ou* **vitamine D_2** *sous l'effet d'irradiation lumineuse.*



On utilise aussi la lumière pour la synthèse photochimique du **caprolactame,** monomère du Nylon-6. Le cyclohexane est transformé en oxime de la cyclohexanone par action du chlorure de nitrosyle sous l'influence de radiations de longueur d'onde inférieure à 5 000 Å.

$$C_6H_{12} + NOCl \xrightarrow{h\nu} C_6H_{10}{=}NOH + HCl$$

L'oxime de la cyclohexanone est ensuite transformée en caprolactame par transposition de Beckmann.

De même, en partant de cyclododécane obtenu par trimérisation du butadiène suivie d'hydrogénation, on peut obtenir le **lauryllactame,** monomère du Nylon-12.

Parmi les réactions chimiques, en plus de l'assimilation chlorophyllienne déjà citée, il existe d'autres réactions importantes. Parmi celles-ci, on mentionnera la synthèse de la vitamine D_2 qui résulte de l'irradiation de l'ergostérol.

Radiochimie

La radiochimie ou chimie sous radiations concerne l'utilisation de radiations à haute énergie pour activer les réactions chimiques. A la différence de l'activation photochimique qui, par absorption d'un photon, conduit à un état excité, l'activation radiochimique conduit à une *ionisation de la molécule*.

Les radiations les plus couramment utilisées sont celles émises par les réactions nucléaires (neutrons, rayons α, β et γ) ou leurs analogues produites artificiellement (rayons X, électrons accélérés, etc.). Les sources de rayonnements α et les générateurs de rayons X furent utilisés dès les débuts de la radiochimie, c'est-à-dire vers 1942. C'est en effet à cette date que la première pile atomique et les premiers générateurs d'électrons accélérés Van de Graaff mirent au service du chimiste un moyen de modifier l'état chimique de la matière : l'*énergie ionisante*. Actuellement, les sources de radiation les plus utilisées sont le cobalt 60 (période 5,3 ans, émetteur de deux photons de 1,17 et 1,33 MeV) et des accélérateurs de particules chargées comme le cyclotron, l'accélérateur linéaire et le générateur Van de Graaff.

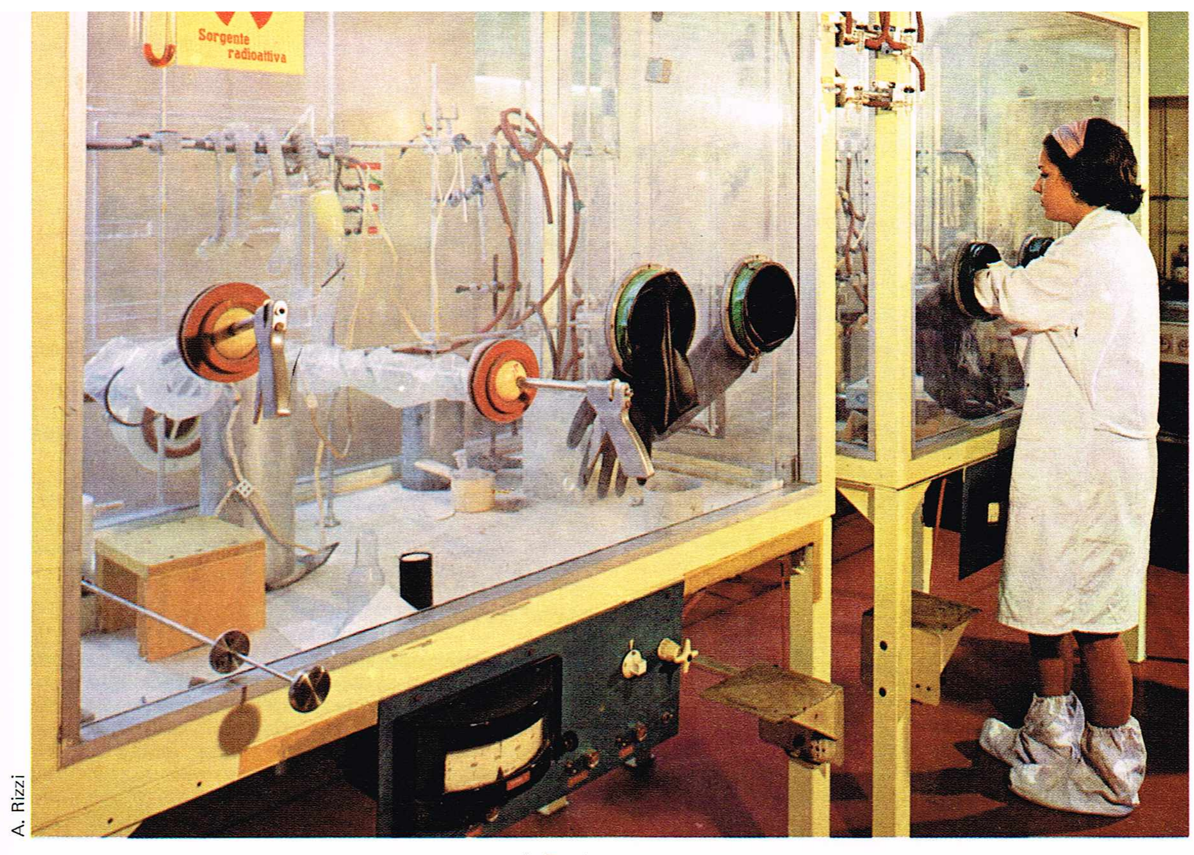
Toutes les interactions de radiations ionisantes avec la matière conduisent à la formation d'ions positifs et d'électrons libérés ou d'espèces excitées.

On écrit les réactions radiochimiques comme suit :

$$A \rightsquigarrow A^+ + e^- \quad \text{ou } A^*$$

La flèche en zigzag indique l'intervention d'une radiation ionisante.

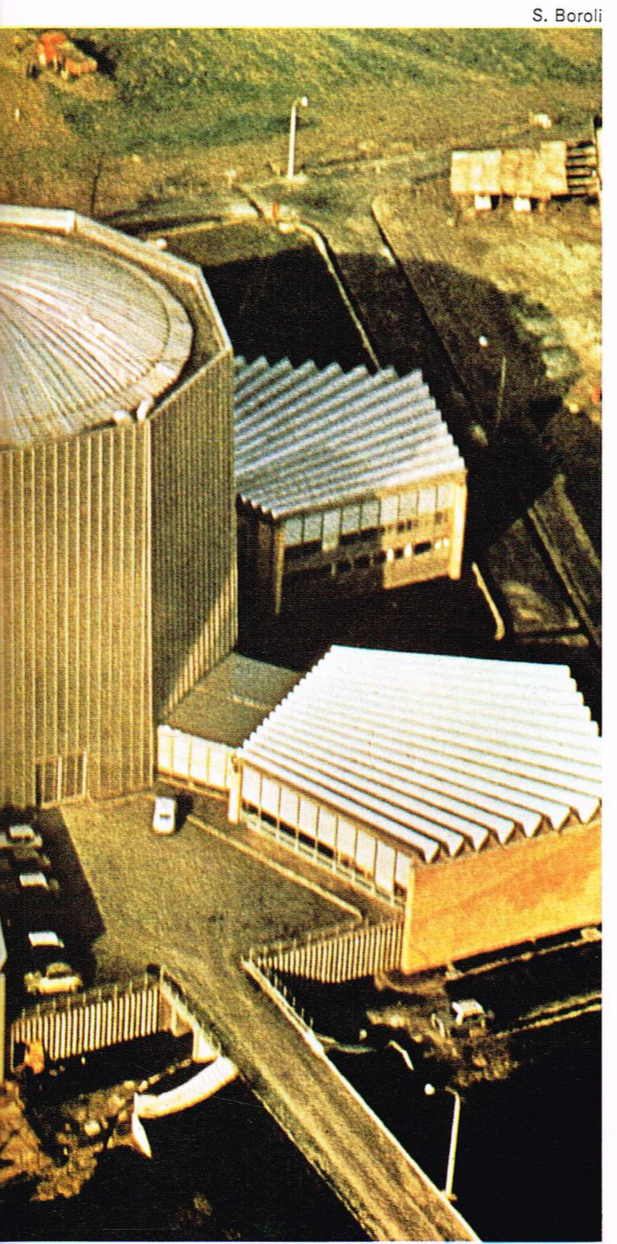
▶ *Vue d'ensemble du* **réacteur nucléaire** *de Saluggia (Italie) : la tour, au centre, contient le réacteur Sorin.*



A. Rizzi

◀ *« Gloves-boxes » ou chambres à gants, dans un laboratoire où sont manipulées des substances radio-actives; c'est une des méthodes les plus utilisées pour la protection contre les radiations.*

S. Boroli



Si la quantité d'énergie est suffisante, la molécule peut se décomposer immédiatement en un radical et un ion radical :

$$A \rightsquigarrow B^+ + C + e^-$$

où B et C représentent des fragments radicalaires de la molécule d'origine, dont un est chargé.

Si l'électron éliminé n'est pas capturé par une autre molécule, il peut se recombiner pour neutraliser la molécule d'origine ou une autre molécule positive. Le processus secondaire de recapture de l'électron peut laisser la molécule dans un état hautement excité :

$$A^+ + e^- \longrightarrow A^*$$

S'il n'existe pas dans le milieu des causes de dissipation de l'excès d'énergie de la molécule excitée, il apparaît une dissociation qui conduit soit à des ions, soit à des produits moléculaires, soit à des radicaux libres. Les radicaux et les ions ainsi formés peuvent participer à des réactions chimiques ultérieures avec les schémas réactionnels classiques des réactions radicalaires ou ioniques.

Rendements radiochimiques

Pour les processus radiochimiques, l'unité de radiation absorbée est le *rad :*

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ ergs/g}$$

Le rad indique l'absorption d'une quantité définie de radiation γ, X, α ou β, par une masse donnée de produit.

Ainsi, une dose absorbée d'un certain nombre de rads s'exprime de la même manière, qu'elle soit appliquée à une quantité de produit faible ou importante. Pour comparer l'efficacité de différents processus radiochimiques, on doit exprimer la conversion chimique par unité de radiation absorbée. L'interaction de radiations de haute énergie avec la matière produit des espèces actives dans le système par un mécanisme qui n'implique pas, en général, le transfert de l'énergie du photon directement en énergie de l'ion.

Pour résoudre le problème de la détermination du rendement d'une réaction radiochimique, on a introduit la notion de *valeur de G :* G est défini comme étant le nombre de molécules ayant réagi pour 100 eV d'énergie absorbée.

On voit facilement que le poids de produit obtenu par kilowatt-heure d'énergie radiante absorbée est proportionnel au produit $G \times M$ où M est la masse moléculaire du produit. Ainsi, les réactions qui peuvent bénéficier de façon pratique de la radiochimie sont celles dans lesquelles on peut attendre un effet important à partir de peu de réactions d'initiation. C'est le cas des réactions en chaîne, plus particulièrement des réticulations, dont l'influence sur la variation des propriétés physiques est grande. Par ailleurs, dans les macromolécules, la valeur de M étant élevée, l'effet est particulièrement notable.

▶ *Page ci-contre, électrolyse d'une solution de NaCl : à l'anode (fil rouge), le tournesol change de couleur, il y a dégagement de chlore gazeux; à la cathode (fil bleu), la phtaléine rougit, il y a dégagement d'hydrogène gazeux et formation d'ions OH^-.*

Applications de la radiochimie

Parmi les possibilités d'applications de la « chimie sous radiation », on peut citer l'addition d'acide bromhydrique à l'éthylène pour la production du bromure d'éthyle. C'est le procédé Dow qui utilise une source de cobalt 60 de 2 000 curies. La chaîne de réactions est la suivante :

$$HBr \rightsquigarrow H. + Br. \qquad \textit{initiation}$$

$$\left.\begin{array}{l} Br. + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Br. \\ C_2H_4Br. + HBr \rightarrow C_2H_5Br + Br. \end{array}\right\} \textit{propagation}$$

On peut aussi effectuer la sulfochloration des paraffines ainsi que la sulfoxydation permettant de synthétiser des détergents biodégradables.

Mais c'est dans le domaine de la chimie macromoléculaire que la radiochimie a eu jusqu'à maintenant le plus grand succès. On peut citer comme industriellement possible la polymérisation du trioxane en polyformaldéhyde et la polymérisation de l'éthylène.

En fait, c'est surtout dans le domaine du cross-linking (en français : réticulation; formation d'un réseau à partir de macromoléculaires linéaires) et de la greffe de polymères que la chimie sous radiation a eu quelque intérêt pratique. Alors que le cross-linking s'accompagne toujours de réactions de dégradation dans les polymères 1,1 disubstitués comme le polyméthacrylate de méthyle, le polyisobutylène, etc., dans le cas de l'irradiation du polystyrène, du polyéthylène et d'autres polyoléfines c'est la réaction pratiquement unique qui améliore les propriétés mécaniques du produit.

Si l'irradiation est effectuée en présence d'air, il peut se produire une oxydation en surface, et les peroxydes formés peuvent ensuite être décomposés et servir à une réaction de greffage. On peut ainsi fixer sur un polymère une couche d'un autre polymère.

Malgré son grand intérêt théorique, ce mode d'activation des réactions chimiques, qui entre en concurrence avec des moyens purement chimiques, n'a pas encore eu un essor aussi grand que celui que l'on escomptait au cours de la dernière décennie.

Électrochimie

L'électrochimie s'intéresse aux réactions chimiques qui produisent ou qui consomment de l'énergie électrique. C'est le cas des piles et des accumulateurs, des dispositifs électriques producteurs de hautes températures pour les réactions chimiques (électrométallurgie, électrothermie), de l'électroplating, etc.

En plus de ces applications pratiques, l'électrochimie concerne les recherches sur les électrolytes, l'ionisation des solutions aqueuses et non aqueuses et des sels fondus, et sur la corrosion des métaux. L'électro-analyse peut être considérée comme une branche de l'électrochimie, et l'électrobiologie est un chapitre essentiel de la biologie qui concerne l'incidence de l'électrochimie sur les réactions vitales.

L'électrochimie moderne a débuté par la découverte d'éléments électriques qui, réunis en piles, produisent, par une réaction chimique à l'intérieur des éléments, de l'électricité dans le circuit extérieur. Cette découverte a été faite par Volta en 1799. Ces éléments, parfois appelés éléments voltaïques, sont plus souvent appelés éléments galvaniques du nom de Galvani qui avait étudié, quelques années auparavant, la production du courant électrique par la jonction de métaux différents.

L'électrolyse

La compréhension du fonctionnement des piles et des accumulateurs suppose la connaissance de l'électrolyse. Rappelons que les acides, les bases et les sels se dissolvent dans certains solvants, et plus particulièrement dans l'eau, et se dissocient plus ou moins complètement en ions. Ces substances sont des *électrolytes,* et leurs solutions conduisent le courant électrique entre deux électrodes immergées. L'électricité est transportée d'une électrode à l'autre par les ions qui se déplacent dans la solution grâce à la différence de potentiel. Outre le transport d'électricité, il existe entre les deux électrodes un transport de matière que l'on peut vérifier par pesée, dans le cas des électrodes métalliques. Les ions se déchargent aux électrodes, et, après passage du courant électrique, le système est différent de ce qu'il était au départ. On peut donc définir l'électrolyse comme une transformation chimique provoquée par le passage d'un courant électrique continu.

On peut considérer que l'électrode positive (anode) a tendance à acquérir des électrons, donc à attirer les ions négatifs, et que l'électrode négative (cathode) a tendance à céder des électrons aux ions positifs. Le mouvement des ions, à cause de la différence de potentiel, et leur neutralisation aux électrodes expliquent le passage des électrons de la cathode à l'anode et, par conséquent, le passage du courant électrique dans la solution. La cession des électrons de la cathode aux ions correspond à une réaction de *réduction,* alors que le transfert des électrons des ions à l'anode est une *oxydation*. L'électrolyse correspond donc à un *processus d'oxydoréduction.*

▼ *Le centre nucléaire de Chinon (vallée de la Loire, France).*



Si l'on considère à titre d'exemple l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl, à l'anode il se produit la réaction suivante :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

avec dégagement de chlore gazeux. A la cathode se produit la réaction de décomposition de l'eau :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

avec dégagement d'hydrogène gazeux. La réduction des ions sodium selon la réaction suivante n'a pas lieu :

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

L'ensemble des réactions provoquées par le passage de courant électrique continu dans une solution de NaCl peut alors s'écrire :

$$2\,Na^+ + 2\,Cl^- + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,OH^- + 2\,Na^+$$

Il s'est dégagé du chlore et de l'hydrogène gazeux alors que la solution, initialement neutre, est devenue basique par formation d'ions OH^-. En concentrant la solution qui a subi l'électrolyse, de la soude (NaOH) précipite, et c'est une méthode pour préparer la soude à partir de chlorure de sodium.

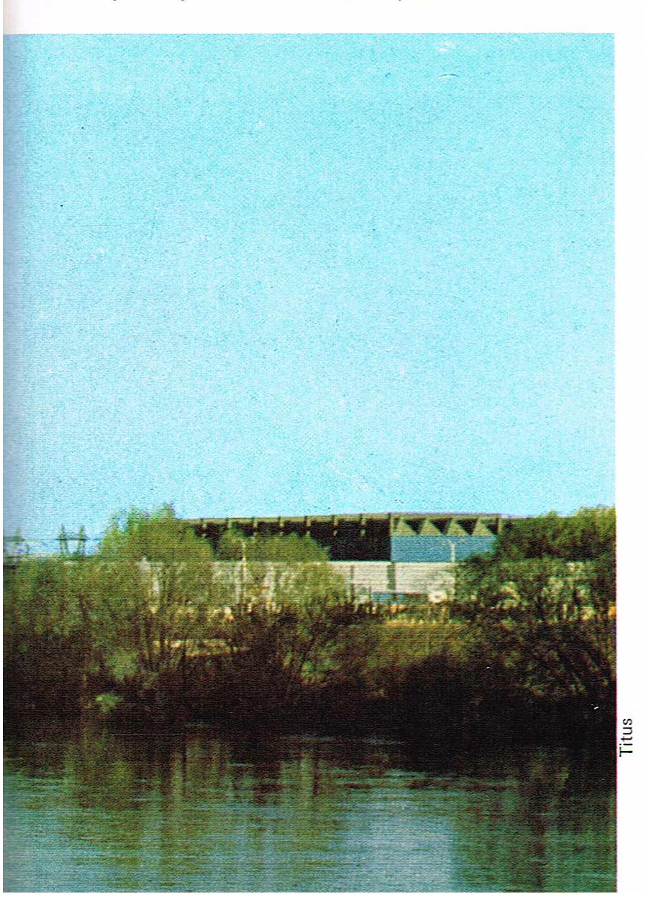
L'électrolyse trouve d'autres applications dans l'industrie chimique. C'est le cas de la production de l'eau oxygénée, du raffinage de nombreux métaux, parmi lesquels le cuivre et l'aluminium, du dépôt de certains métaux sur d'autres (chromage, nickelage, argenture, dorure, etc.).

L'électrolyse est exprimée quantitativement par les lois de Faraday. Selon la *première loi de Faraday,* la masse de substance déposée à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé cette électrode (et, par conséquent, qui a traversé la solution). Supposons que sur une électrode se produise la neutralisation d'un ion positif :

$$X^+ + e^- \rightarrow X$$

il apparaît comme évident que le nombre des ions déchargés sur l'électrode est égal au nombre d'électrons fournis au système. Le courant électrique étant en fait un courant d'électrons, il en résulte que la quantité de matière déposée est proportionnelle à la quantité d'électricité fournie.

La *seconde loi de Faraday* précise qu'une quantité d'électricité égale à 96 479 coulombs provoque à la cathode le dépôt d'une valence-gramme d'un métal quelconque ou le dégagement de 1,008 g d'hydrogène. Cette quantité d'électricité permet par exemple le dépôt de 107,88 g d'argent; elle est appelée *constante de Faraday* ou *équivalent électrochimique*.



Titus

C. Nuridsany

Les piles et les accumulateurs

Nous venons de voir comment il est possible de provoquer une réaction d'oxydoréduction en fournissant du courant électrique. Dans de nombreux cas, ce processus peut être réversible : il est alors possible d'utiliser une réaction d'oxydoréduction pour obtenir du courant électrique. C'est sur ce principe que se fonde le fonctionnement des piles et des accumulateurs.

Dans une réaction d'oxydoréduction, les électrons passent du réducteur à l'oxydant. Pour exploiter ce phénomène de sorte qu'il se produise de l'énergie électrique, il faut séparer la solution de l'oxydant de celle du réducteur et relier ces solutions par un conducteur métallique externe. Les compartiments dans lesquels se produisent les réactions d'oxydation et de réduction ne doivent pas être séparés par une membrane ou une paroi imperméable, mais par une cloison poreuse qui permette un passage lent des ions de la solution et évite ainsi aux ions de rester concentrés autour de l'électrode où ils se forment.

Un exemple pratique est fourni par la pile Daniell, dans laquelle un semi-élément est constitué par une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc, l'autre semi-élément étant constitué par une lame de cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre. Au niveau du premier semi-élément se produit l'oxydation du zinc :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

et le zinc qui constitue l'électrode passe graduellement en solution en même temps qu'il se libère des électrons qui, par le circuit externe, se dirigent vers l'autre électrode. Là se produit la réduction du cuivre :

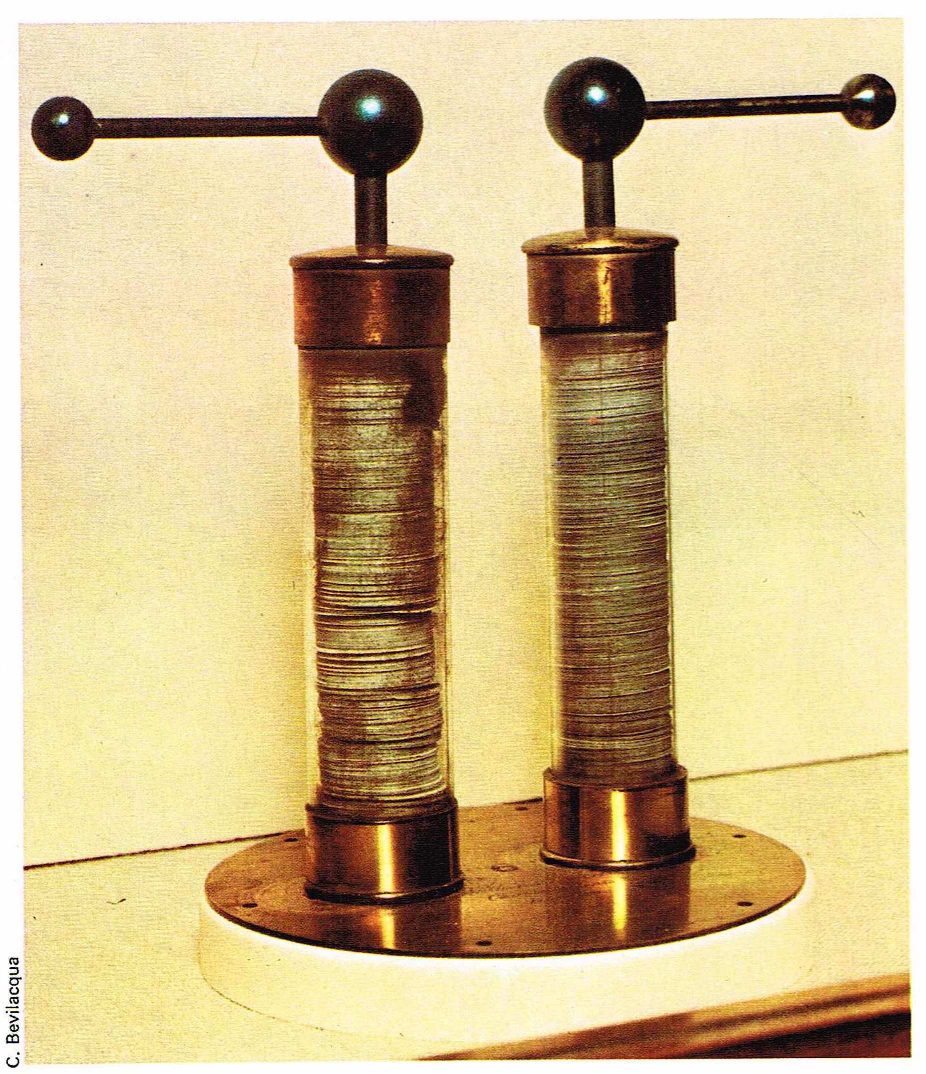
$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Ainsi, les ions cuivre en solution se déposent sur l'électrode où ils sont réduits par les électrons.

D'une façon générale, dans la solution, les ions zinc et les ions cuivre se dirigent vers la cathode, les ions sulfate vers l'anode. La cloison poreuse n'empêche pas ce mouvement mais évite que les deux solutions ne se mélangent trop rapidement et que les ions Cu^{++} ne viennent directement au contact de l'électrode de zinc pour y acquérir les électrons nécessaires à leur réduction. Le processus serait alors :

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

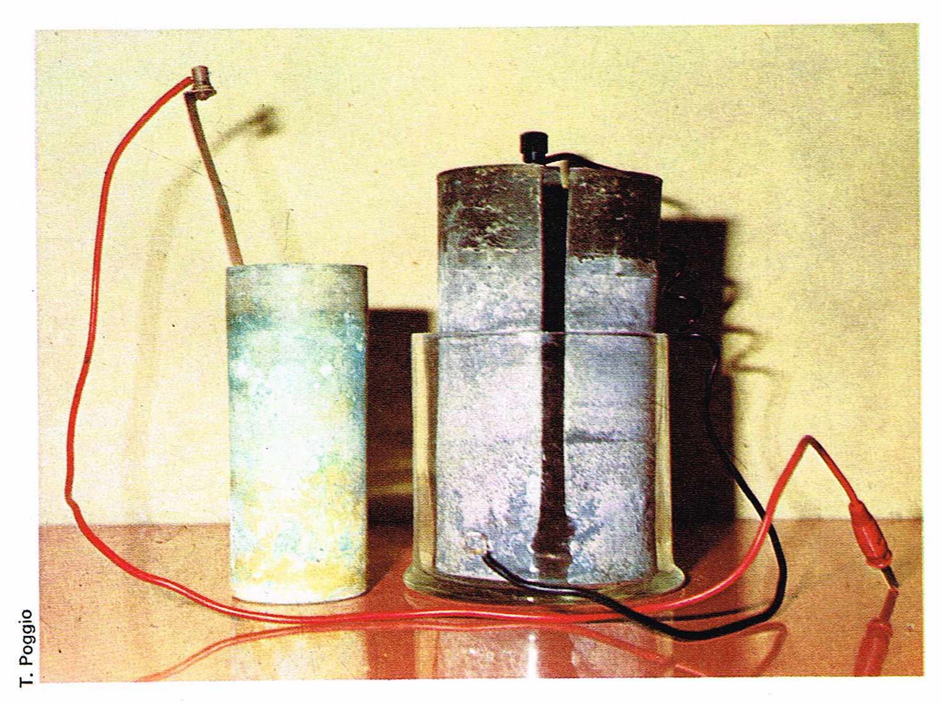
On peut observer le passage du courant tant qu'il existe des ions cuivre en solution, ou tant que l'électrode de zinc ne s'est pas dissoute. Très fréquemment, au lieu d'utiliser des électrodes métalliques qui participent à la réaction, on utilise des électrodes inertes (par exemple, de platine ou de carbone).



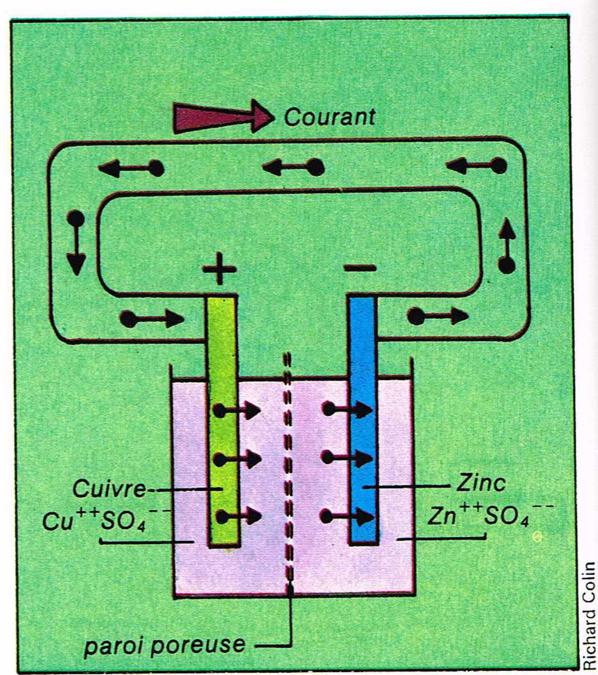
C. Bevilacqua

▲ *Un « ancêtre » des piles actuelles, celle de Zamboni (1812) dérivée de la* **pile Volta** *(British Museum - Londres).*

▼ *A gauche, un modèle artisanal de la* **pile Daniell**, *avec ses semi-éléments de cuivre (à gauche) et de zinc, en évidence. A droite, schéma théorique de la même pile (les petites flèches indiquent le sens du cheminement des électrons) : le cuivre (+) cède des électrons; le zinc (—) capte des électrons.*



T. Poggio



Richard Colin

Les piles

Le choix d'une pile est dicté par trois facteurs principaux :

— la tension que l'on peut obtenir à ses bornes,

— la facilité de construction et de manipulation,

— la tendance au phénomène de polarisation (qui a un effet négatif sur le rendement). Ce phénomène de polarisation peut être dû à la formation sur une électrode d'une couche de gaz qui augmente la résistance et tend à engendrer une force électromotrice en sens inverse.

La **pile de Volta** est constituée par une solution diluée d'acide sulfurique dans laquelle sont immergées deux électrodes, respectivement en cuivre (positive) et en zinc (négative). La réaction dégageant de l'hydrogène provoque une polarisation. On obtient une tension d'environ 1 volt.

La **pile Daniell** peut être réalisée pratiquement en utilisant deux récipients cylindriques concentriques. Le récipient interne poreux renferme l'électrode de cuivre. Elle ne présente pas le phénomène de polarisation, puisqu'il ne s'y dégage pas d'hydrogène, mais la paroi poreuse est la cause d'une résistance interne élevée. On obtient une tension d'environ 1,1 volt.

La **pile Bunsen** n'est pas très différente de la pile Daniell, mais, à la place de sulfate de cuivre, elle contient de l'acide nitrique, qui est un dépolarisant énergique, et l'électrode de cuivre, qui serait attaquée par l'acide, est remplacée par une électrode de carbone qui constitue l'électrode positive. Cette pile peut fournir une tension de 1,8 volt, mais elle dégage des vapeurs nitreuses nocives.

La **pile Leclanché** contient comme électrolyte une solution de chlorure d'ammonium. L'électrode positive en carbone est immergée dans un récipient contenant du bioxyde de manganèse (dépolarisant) rendu humide pour qu'il soit conducteur. L'électrode négative en zinc est immergée dans la solution du chlorure d'ammonium. La pile Leclanché peut fournir une tension de 1,5 volt, mais sa résistance interne élevée et l'efficacité relative du dépolarisant font que le courant fourni est faible et de courte durée. Les piles sèches du commerce sont fondées sur ce principe, mais le chlorure d'ammonium est absorbé sur de la sciure, de la gélatine ou du chlorure de magnésium, et, comme dépolarisant, à la place du bioxyde de manganèse, on peut utiliser de l'oxygène adsorbé sur du charbon actif.

La **pile Grenet** contient une solution d'acide sulfurique (22 %) et de bichromate de potassium (17 %) agissant comme dépolarisant. Dans cette solution sont immergées deux électrodes de charbon (positives), et, entre celles-ci, on interpose une électrode de zinc, que l'on enlève lorsque la pile ne fonctionne pas. La tension aux bornes est d'environ 2 volts.



T. Poggio

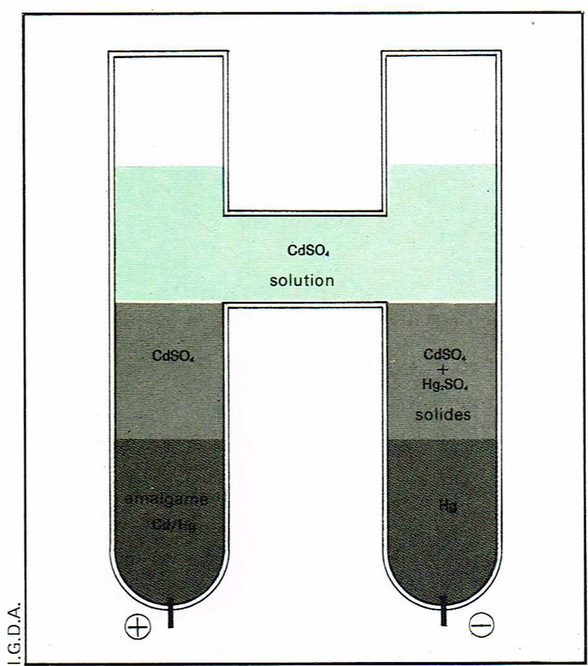
▲ *Deux modèles de la* pile Leclanché *(dans laquelle l'électrode positive est constituée de carbone, et l'électrode négative de zinc) : à gauche, le modèle classique dans un becher ; à droite, un type utilisé actuellement.*

La **pile Weston** est une pile-étalon qui fournit une tension de 1,018 6 volt à 20 °C. On peut la représenter par la formule :

$$Hg \,/\, Hg_2SO_4 \,//\, CdSO_4 \,/\, Cd$$

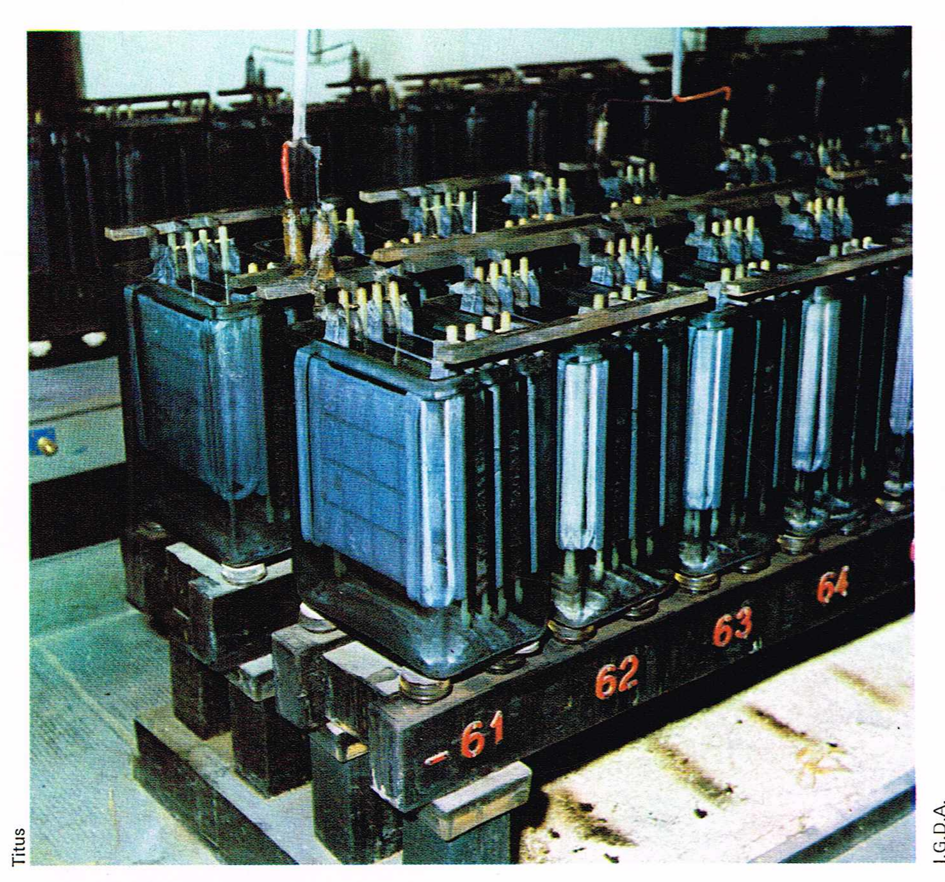
qui évite une longue description.

T. Poggio

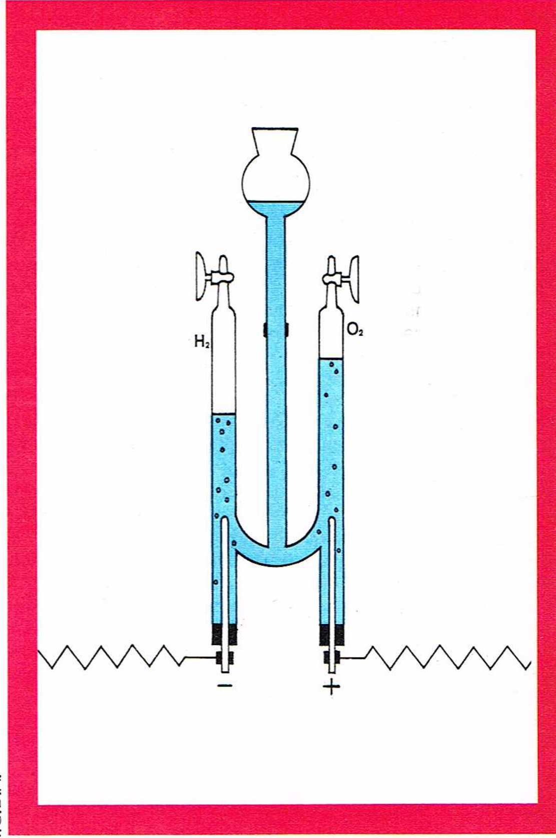


I.G.D.A.

◀ *A gauche, la* pile Grenet : *on voit nettement, immergées dans la solution, les deux électrodes de charbon (positives), et, entre celles-ci, l'électrode en zinc (négative). A droite, schéma d'une* pile Weston.



Titus



I.G.D.A.

▲ *A gauche, une* **batterie d'accumulateurs.** *A droite, représentation schématique d'un* **électrolyseur** *utilisé pour la décomposition électrolytique de l'eau. Lorsque le courant est interrompu l'électrolyseur peut fonctionner, durant de brefs moments, en* **pile à gaz.**

Les **piles à gaz** et les **piles à concentration** sont des piles d'un type particulier. Un exemple de pile à gaz est donné par l'*électrolyseur,* destiné à l'électrolyse de l'eau, et qui fournit de l'oxygène et de l'hydrogène. Si l'on interrompt le passage du courant, on peut vérifier expérimentalement l'existence d'une force contre-électromotrice due à la redissolution des deux gaz et à l'existence de la pile suivante :

$$H_2 \,/\, H^+ \,//\, H_2O \,/\, O_2$$

Une pile à concentration est constituée par deux électrodes du même métal immergées dans deux solutions contenant les ions de ce métal à deux concentrations différentes et séparées par une cloison poreuse. La valeur de la différence de potentiel peut être déterminée par l'équation de Nernst (voir plus loin).

C. Bevilacqua



▶ *Une* **batterie** *d'automobile (1938) montrant partiellement le montage en série de trois* **accumulateurs au plomb** *(British Museum, Londres).*

Les accumulateurs

Ce sont des *piles réversibles* capables de retrouver après usage leurs conditions de départ, lorsque de l'énergie électrique leur est apportée de l'extérieur. On utilise deux types principaux d'accumulateurs.

Dans les **accumulateurs au plomb,** l'électrode positive est constituée par une plaque de plomb recouverte d'une couche de bioxyde de plomb, PbO_2, alors que l'électrode négative est une plaque de plomb poreux. L'électrolyte est constitué par une solution d'acide sulfurique à 38 % en masse. On obtient une tension d'environ 2 volts. Les batteries utilisées dans les automobiles sont capables de fournir 6 ou 12 volts et sont formées de trois ou six de ces éléments montés en série.

Examinons les réactions qui se produisent à la décharge et lors de la charge de la batterie.

Pendant la *décharge,* on a :

— au pôle positif :

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

— au pôle négatif :

$$Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

Pendant la *charge,* il se reforme aux électrodes les constituants initialement présents :

— au pôle positif :

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + 2e^- + 2H^+$$

— au pôle négatif :

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{--}$$

L'**accumulateur Edison au ferro-nickel** est plus léger, mais sa capacité est plus faible, et il ne fournit qu'une tension de 1,2 volt. L'électrolyte est l'hydroxyde de potassium, et les électrodes positive et négative sont constituées respectivement par de l'oxyde de nickel, NiO, et de l'oxyde de fer, FeO.

Potentiel d'oxydation

Nous venons de voir que la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans une pile peut être considérée comme deux demi-réactions séparées et que la liaison entre les deux semi-éléments de la pile est assurée par un conducteur extérieur. Lorsque cette connexion extérieure fait défaut, la pile ne fournit pas de courant, mais il subsiste

entre les deux semi-éléments une tendance au passage des électrons de l'un à l'autre, si bien qu'il s'établit une différence de potentiel entre les deux électrodes.

Si l'on mesure cette différence de potentiel, par exemple avec un voltmètre, on constate qu'elle dépend des substances présentes dans chaque élément galvanique, c'est-à-dire de la nature des électrodes et de la nature ainsi que de la concentration de la solution.

Si l'on pouvait connaître le potentiel à attribuer à chaque semi-élément, on pourrait connaître quelle différence de potentiel s'établirait entre deux de ceux-ci, et, par conséquent, quelle serait la tension fournie par la pile qu'ils constitueraient. Une valeur relative des potentiels des différents semi-éléments peut être obtenue en utilisant une référence constante et en établissant un contact avec le même semi-élément-étalon qui est l'*électrode à hydrogène*. Cela permet d'établir une échelle de potentiel des différents semi-éléments. La réaction qui se produit dans l'électrode à hydrogène est la suivante :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Elle a lieu sur une électrode inerte, par exemple de carbone ou de platine poreux, immergée dans une solution acide (renfermant donc des ions H^+) ; on fait passer de l'hydrogène gazeux sur l'électrode. Par convention, on assigne à cette électrode le potentiel zéro lorsqu'elle est à l'état standard, c'est-à-dire lorsque la température est de 25 °C, la pression d'hydrogène gazeux de 1 atmosphère et la concentration des ions H^+ égale à 1 mole pour 1 000 g de solvant ; ce moyen d'exprimer la concentration est indépendant de la température. Il serait plus rigoureux de dire qu'à l'état standard, toutes les substances doivent avoir une activité égale à l'unité, mais, en première approximation, il est permis d'utiliser la concentration si les solutions sont diluées.

Pour mesurer le potentiel d'un semi-élément, on forme une pile avec celui-ci et l'électrode à hydrogène, et on les relie à l'extérieur par un voltmètre. Si, par exemple, on relie à une électrode à hydrogène un élément dans lequel a lieu la réaction d'oxydation du zinc :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

le voltmètre indiquera la valeur de 0,76 volt si les ions zinc sont à la concentration unitaire. Cette valeur représente la tendance du zinc à s'oxyder. Les potentiels rapportés à l'électrode d'hydrogène sont les potentiels d'oxydation. Lorsque les semi-éléments ne sont pas à l'état standard, les potentiels sont différents, et la déviation est fournie par l'équation de Nernst.

Il existe des électrodes de référence autres que l'électrode à hydrogène ; c'est le cas de l'*électrode au calomel* et de l'*électrode à quinhydrone*.

Le potentiel d'oxydation mesuré à l'état standard est indiqué par E° ; c'est, pour une semi-réaction simple, une mesure quantitative de sa tendance à se produire. Les E° de deux semi-réactions peuvent s'additionner algébriquement. On peut ainsi déterminer la possibilité d'une réaction complexe de se produire dans le sens où elle est écrite ou non. Si la somme algébrique des deux E° est positive, la réaction a lieu spontanément.

Nous avons vu que, pour la réaction :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

si $E^\circ = 0$, le E° de la réaction écrite en sens inverse est encore égal à 0.

En revanche, si l'on inverse le sens de la réaction d'oxydation du zinc et que l'on considère la réaction :

$$Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn\ (s)$$

le E° devient — 0,76 volt, c'est-à-dire garde la même valeur absolue, mais change de signe (cela signifie que la réaction de réduction a peu tendance à se produire). Le signe du potentiel normal d'une semi-réaction peut donc être différent suivant le sens où elle est écrite.

Si l'on désire savoir dans quel sens évolue une réaction d'oxydoréduction, on tient compte du signe de E°.

Par exemple, la réaction :

$$3\ Br_2 + 2\ Cr^{+++} + 7\ H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{--} + 14\ H^+ + 6\ Br^-$$

est la somme des deux semi-réactions suivantes :

$$2\ Cr^{+++} + 7\ H_2O \rightarrow Cr_2O_7 + 14\ H^+ + 6e^- \qquad E^\circ = -1{,}33\ V$$

$$Br + 2e^- \rightarrow 2\ Br \qquad E^\circ = +1{,}07\ V$$

La somme des deux E° donne — 0,26 volt, ce qui signifie que la réaction aura tendance à se produire en sens contraire de celui où elle est écrite ci-dessus.

Dans la plupart des cas, on ne peut pas parler de potentiel à l'état standard (ou normal), mais simplement de *potentiel de la réaction*, que l'on indique par E et qui est relié à E° par l'*équation de Nernst :*

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{concentration de l'espace de droite}}{\text{concentration de l'espace de gauche}}$$

où T est la température absolue en degrés Kelvin, R la constante des gaz, F la constante de Faraday (96 479 coulombs), *n* le nombre d'électrons impliqués dans le processus, et ln les logarithmes naturels.

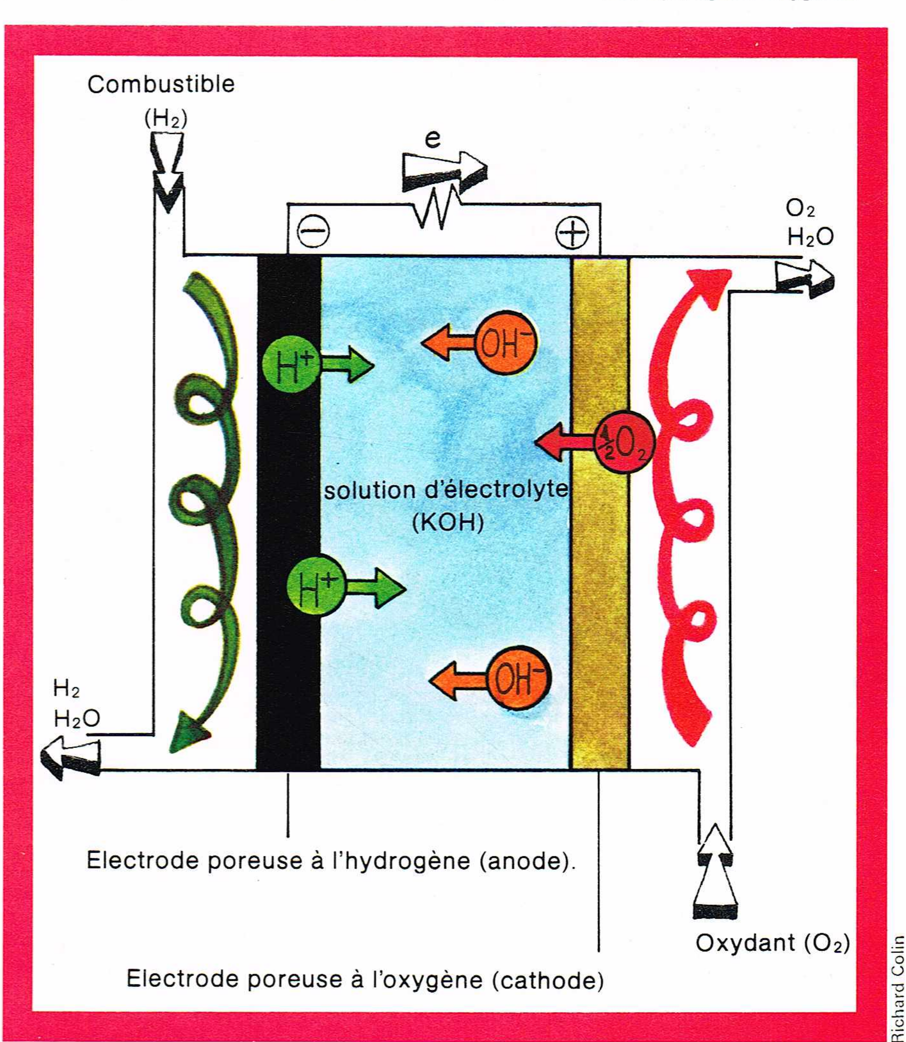
Pour exprimer la concentration des réactifs, on utilise la *molalité* qui, pour des solutions assez diluées, n'est pas très différente de la molarité.

Au moyen de ces considérations, on peut établir les valeurs des potentiels normaux des différents éléments par rapport à l'hydrogène et construire ainsi une série électrochimique des éléments. Celle-ci a une grande importance pour la compréhension et la prévision de nombreux phénomènes chimiques.

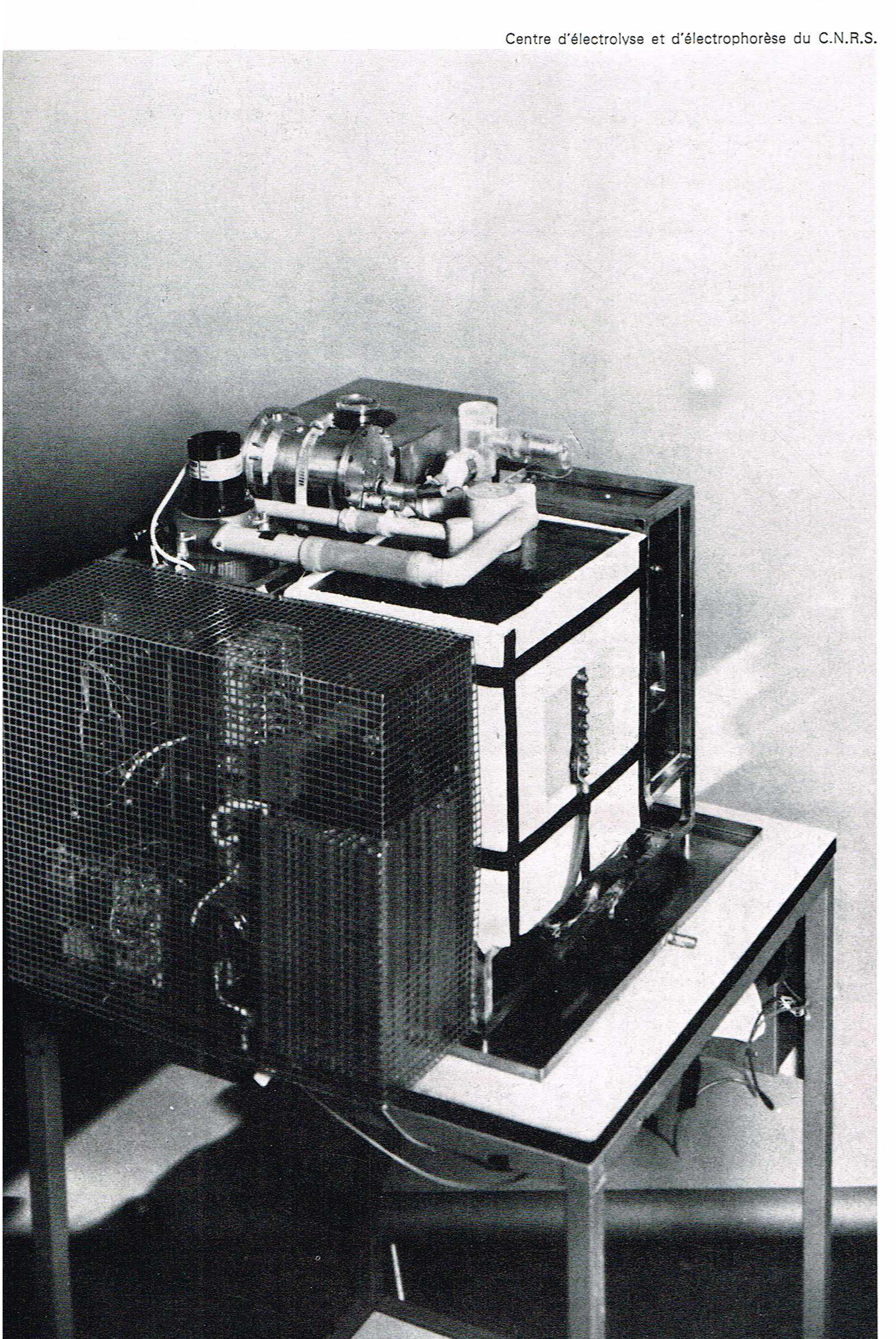
Piles à combustible

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. En tant que transformateur d'énergie, une pile à combustible fait le même travail qu'une pile galvanique, mais sa conception est très différente. En effet, une batterie conserve ses réactifs à l'intérieur de chaque élément, et on la régénère par des recharges périodiques. Une pile à combustible est alimentée en réactifs lorsqu'on désire la faire fonctionner ; en dehors de ces périodes, les réactifs sont stockés à l'extérieur de la pile. De plus, alors que les électrodes des piles classiques sont consommées, celles des piles à

▼ Pile à combustible : ***schéma et principe de la*** **pile hydrogène-oxygène.**



Centre d'électrolyse et d'électrophorèse du C.N.R.S.



▲ **Pile à combustible hydrogène-air,** ***d'une puissance maximale de 1,3 kW.***

combustible restent chimiquement et physiquement inchangées (au moins théoriquement), car elles n'interviennent que comme catalyseurs des réactions d'oxydoréduction.

Le schéma de principe d'une pile à combustible peut être fourni par la *pile hydrogène-oxygène.* Le générateur est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte.

A l'anode, le combustible (ici l'hydrogène) se dissocie et réagit avec des ions hydroxyles en produisant des électrons :

$$H_2 \rightarrow 2\,[H]$$
$$[H] + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$$

à la cathode, l'oxygène prélève des électrons pour former des ions OH^- selon l'équation :

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$$

Lorsque les deux électrodes ne sont pas réunies par un circuit extérieur, la production d'électrons à l'anode et leur capture à la cathode conduisent à un état d'équilibre qui correspond à un certain voltage.

Si la pile était parfaite, c'est-à-dire si le système était parfaitement réversible, le travail utile maximal que l'on pourrait recueillir, soit W, devrait être égal à la variation d'enthalpie ΔG liée à la réaction. Ce travail correspondant au déplacement des électrons dans le circuit extérieur entre les potentiels E_A et E_C de l'anode et de la cathode, si la réaction produit n électrons, ce travail s'exprime par :

$$W = nF\,(E_C - E_A)$$

où F est la constante de Faraday.

Pour la réaction :

$$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$$

$-\Delta G = 56{,}57$ kcal/mole, à la température et à la pression normales, donc :

$$E_C - E_A = \frac{56{,}57 \times 4{,}185}{2 \times 96\,479} = 1{,}23 \text{ volt}$$

en prenant comme équivalent mécanique de la chaleur: 4,185 joules pour 1 calorie.

Donc, la tension maximale d'une pile à hydrogène-oxygène serait de 1,23 volt. En fait, le fonctionnement d'une pile à combustible n'est jamais idéal, et le rendement est abaissé à cause de la *polarisation.* Ce phénomène de polarisation a pour origine la résistance électrique de l'électrolyte entre l'anode et la cathode, les phénomènes de transferts de masses vers les sites où se produisent les échanges électroniques, et la cinétique de ces échanges électroniques.

On conçoit que les électrodes constituent un point très important dans la mise au point de piles à combustible. Cependant, la pile hydrogène-oxygène n'est qu'un cas particulier des nombreuses piles à combustible que l'on peut imaginer et dans lesquelles on peut faire varier le combustible, le comburant, l'électrolyte et les électrodes. Les électrodes elles-mêmes peuvent donner lieu à de nombreuses variantes selon la nature du support (métal précieux, nickel, cuivre, cobalt, carbone, tantale, niobium) et du catalyseur qui y est fixé (platine, argent, nickel, cobalt, phtalocyanines, etc.). En ce qui concerne les combustibles, un certain nombre de composés peuvent être utilisés; on retiendra ici l'*hydrazine,* le *méthanol,* l'*hydrogène,* l'*ammoniac* et les *hydrocarbures.* L'hydrazine, dont le prix est élevé par rapport aux quatre autres combustibles, n'a pas été retenu dans les développements actuels, l'ammoniac doit être stocké sous forme gazeuse sous pression ou dilué à 34 %, l'emploi d'hydrocarbures ou de méthanol entraîne la formation de gaz carbonique qui exclut l'utilisation d'un électrolyte alcalin qu'il faudrait régénérer après sa neutralisation par CO_2.

Reste l'hydrogène, qui, malgré certains défauts connus (poids du réservoir de stockage sous pression, prix actuellement élevé, problèmes de sécurité), se présente cependant comme le combustible idéal (aucune toxicité puisque sa combustion ne produit que de l'eau).

Les piles à combustible ont été utilisées dans le domaine spatial (capsules Gemini et Apollo), mais on peut les utiliser aussi dans les sous-marins à usages scientifiques (laboratoires d'observation sous-marine, transmissions et télécommunications sous-marines, etc.). Bien que les utilisations soient nombreuses et variées, les applications terrestres n'ont pas encore trouvé une large diffusion; beaucoup de détails technologiques restent à mettre au point pour que cette nouvelle source d'énergie se développe.

BIBLIOGRAPHIE

BLACKBURN T.R., *Equilibrium : a Chemistry of Solutions,* Holt, Rinehart et Winston, New York, 1969. - CALVERT J.G. et PITTS J.N. Jr., *Photochemistry,* Wiley and Sons, New York, 1966. - HAISSINSKY M., *Actions chimiques et biologiques des radiations,* Masson & Cie, Paris, 1970. - KING E.S., *How Chemical Reactions Occur,* Benjamin, New York, 1963.

◀ *En chimie, l'appareillage de laboratoire est le plus souvent en verre, comme l'illustre cette photographie prise dans un laboratoire de Villejuif.*

Raphc

L'APPAREILLAGE EN CHIMIE

Les réactions chimiques nécessitent un appareillage dont la première qualité est de résister aux réactifs et aux produits pour lesquels il est fait et, par ailleurs, de permettre un contrôle des différents paramètres de la réaction. On distingue l'appareillage de laboratoire des installations industrielles. Dans le premier cas, il s'agit de traiter de petites quantités de substance, sans souci particulier de la rentabilité de l'opération mais en cherchant à observer le plus possible ce qui se passe dans le réacteur. Dans le cas des installations industrielles, un certain nombre de contraintes apparaissent : production en quantité très importante, coût de production le plus bas possible, sécurité, protection de l'environnement, etc.

Nous traiterons très brièvement ces deux aspects de la chimie ; leur importance, en particulier dans le cas des installations industrielles, demanderait évidemment un développement beaucoup plus long que celui que nous allons leur consacrer.

Le petit appareillage de laboratoire

L'appareillage de laboratoire est le plus souvent en verre, sauf pour les réactions ayant lieu sous des pressions élevées ou pour les réactions dans lesquelles le verre serait attaqué (par l'acide fluorhydrique, par exemple). Le verre le plus utilisé est le *verre Pyrex* qui résiste très bien aux chocs thermiques. Les réacteurs dans lesquels on effectue les opérations chimiques sont de formes et de dimensions très variées, depuis les tubes à essais, simples tubes dans lesquels on réalise des mélanges de liquides et de solides pour observer des réactions de précipitation, coloration, dissolution, jusqu'aux réacteurs les plus élaborés, aux multiples fonctions.

Les récipients dans lesquels on effectue les réactions sont de forme sphérique (*ballons* à un ou plusieurs cols), conique *(erlenmeyers)*, cylindrique *(bechers)*. Les récipients dans lesquels on doit effectuer des évaporations sont cylindriques et de forme plate *(cristallisoirs)*.

La condensation des vapeurs est réalisée dans des *réfrigérants*, tubes à deux enveloppes entre lesquelles se fait une circulation d'eau qui assure le reflux, ou la condensation dans un autre récipient, selon que le réfrigérant est ascendant ou oblique.

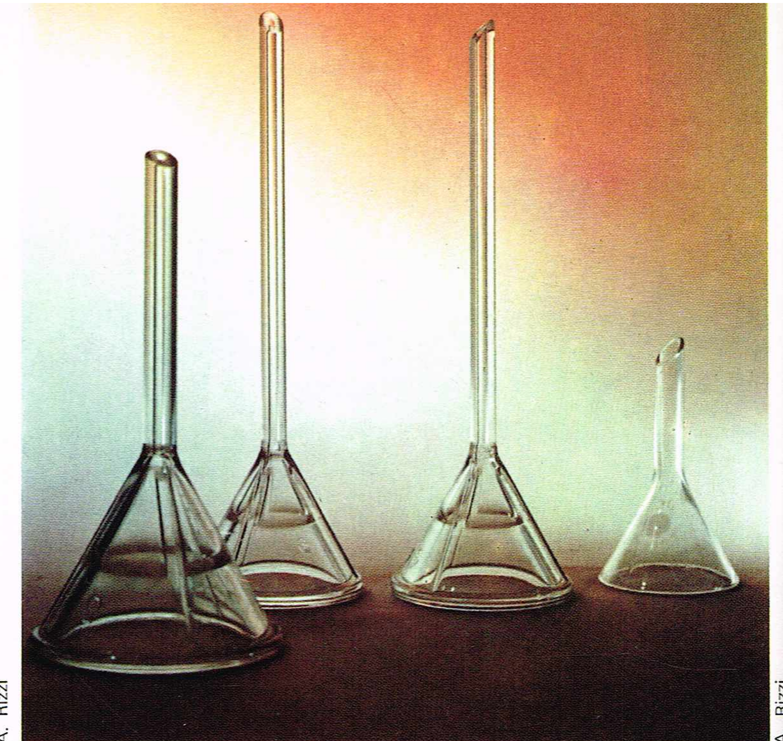
Le chauffage des réacteurs (ballons, bechers, erlenmeyers, etc.) peut se faire grâce à la flamme d'un *bec Bunsen*, mais on utilise le plus souvent des *calottes* ou des *jaquettes chauffantes* dans lesquelles l'élévation de température est créée par une résistance chauffante. On peut aussi maintenir un réacteur à température constante en l'immergeant dans un *bain thermostatique* ou en faisant circuler, dans une double enveloppe externe, un liquide maintenu à température constante.

Le refroidissement des réacteurs peut, selon le niveau thermique auquel on désire se maintenir, être effectué par circulation d'eau froide, de saumure, ou par immersion dans un mélange d'acétone et de carboglace ou dans l'air liquide.

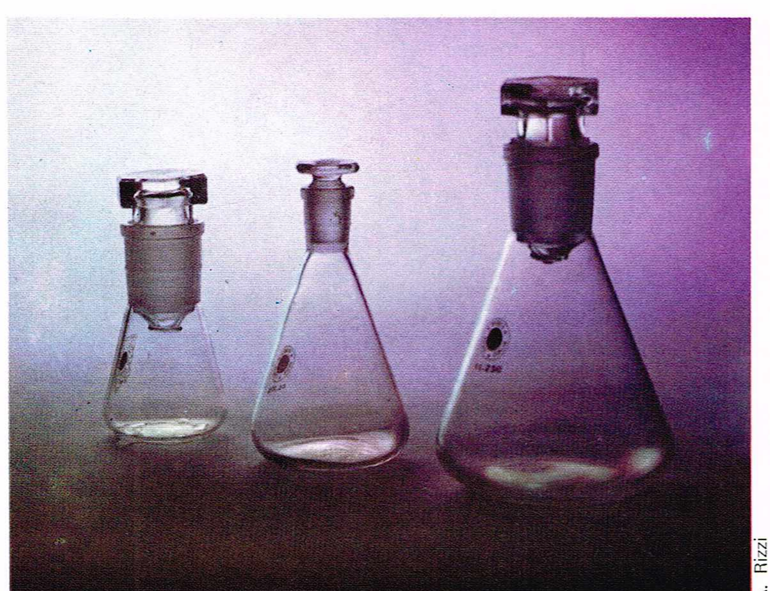
La mesure des volumes liquides est effectuée grâce à des *pipettes*, tubes de verre munis d'un renflement et dans lesquels on prélève entre deux traits un volume connu. On utilise aussi des récipients en verre gradué, de formes diverses : les *fioles jaugées*, dont la contenance se trouve dans sa quasi-totalité dans la base du récipient, présentent un tube muni d'une graduation : ces fioles permettent de mesurer avec précision un volume déterminé de liquide : 50, 100, 250, 500, 1 000 cm^3, etc. ; les *burettes*



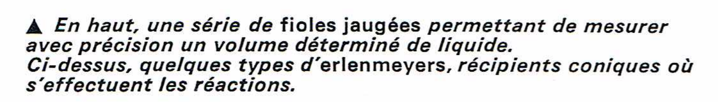
A. Rizzi



A. Rizzi



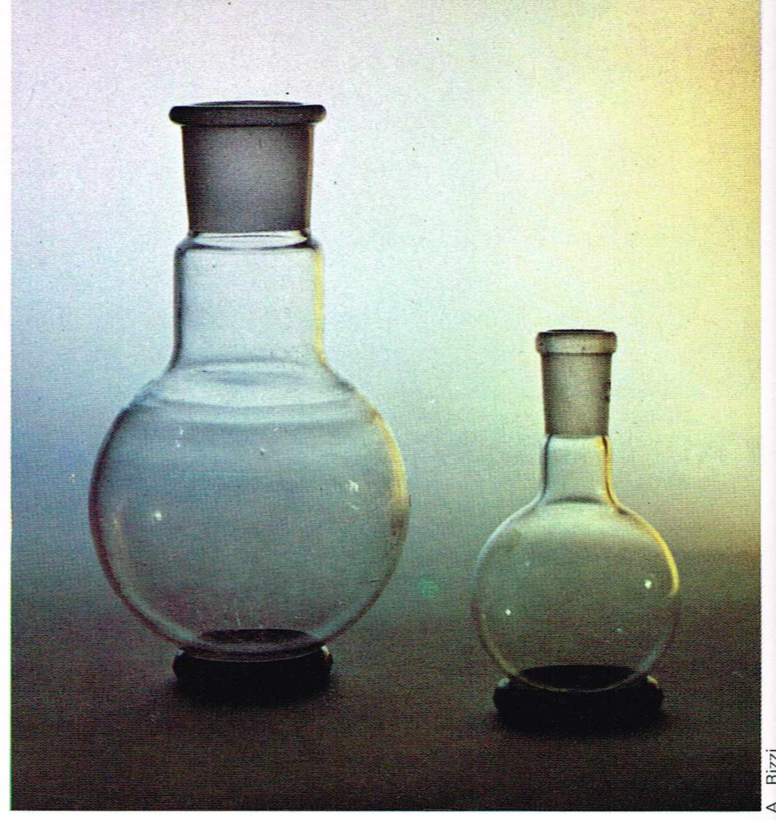
A. Rizzi



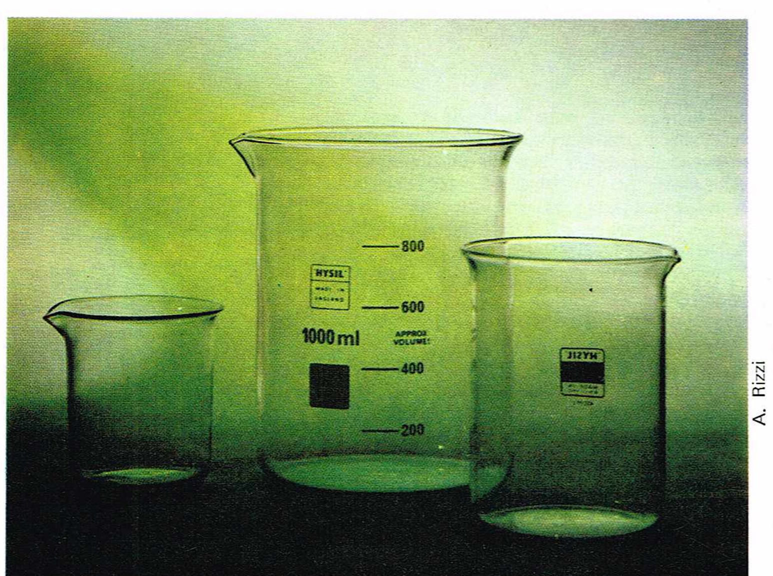
▲ *En haut, une série de* fioles jaugées *permettant de mesurer avec précision un volume déterminé de liquide.*
*Ci-dessus, quelques types d'*erlenmeyers, *récipients coniques où s'effectuent les réactions.*

▶ *En haut, quelques* entonnoirs *à queue courte ou longue, pour la filtration. Ci-contre, deux modèles de* ballons à fond rond.

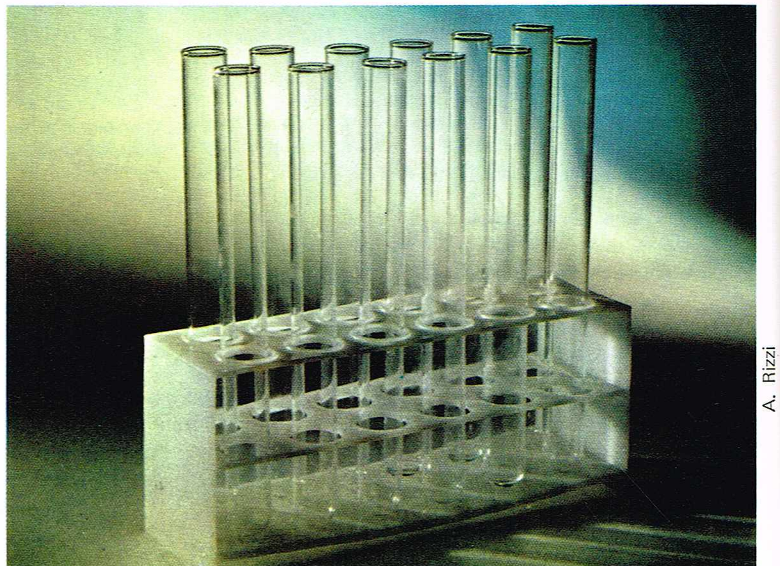
▼ *A gauche, divers* bechers *de forme cylindrique.*
A droite, une série de tubes à essais, *dans lesquels on réalise des mélanges de liquides et de solides pour observer des réactions de précipitation, coloration, dissolution, etc.*



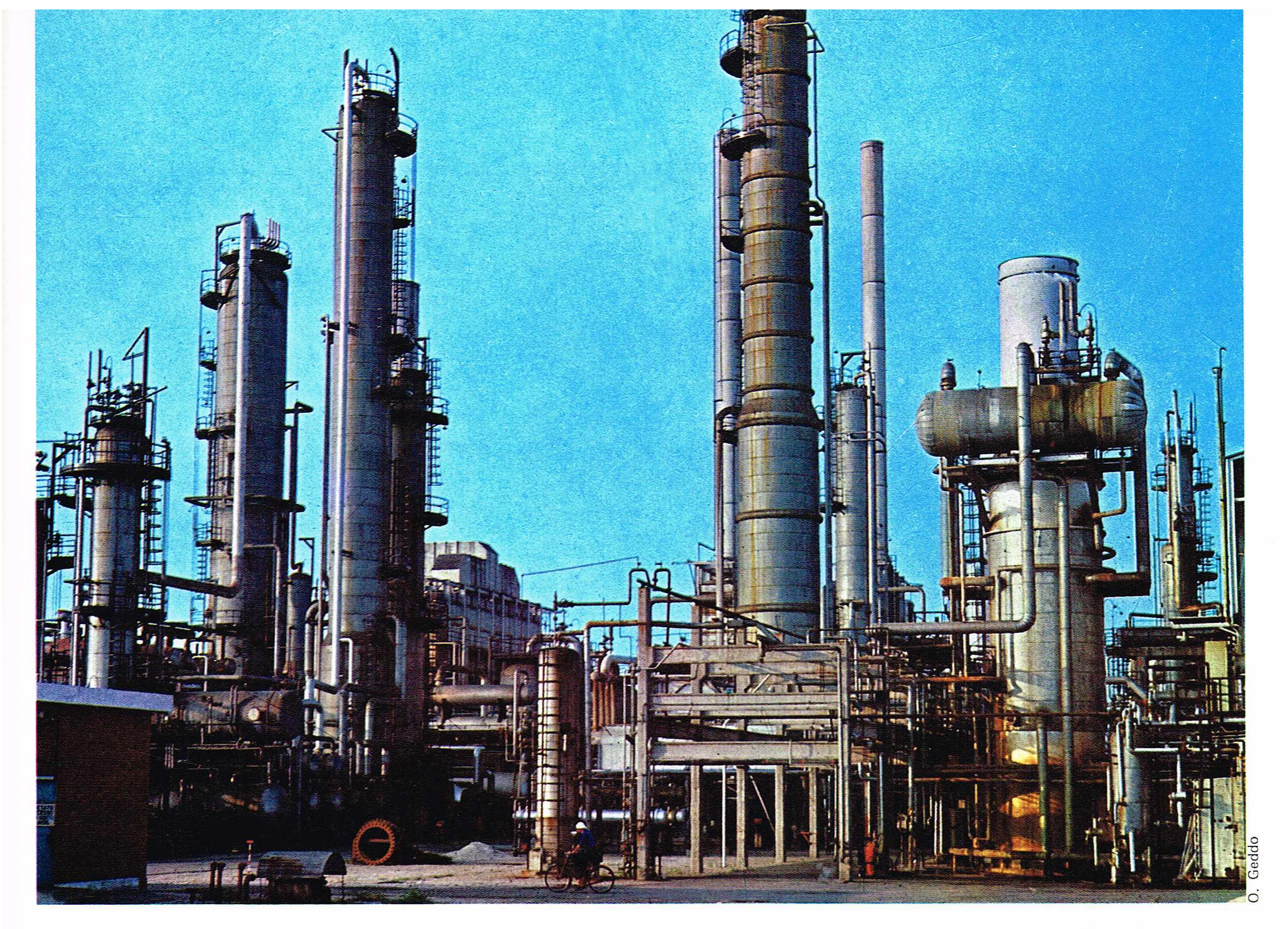
A. Rizzi



A. Rizzi



A. Rizzi


O. Geddo

▲ ***Les raffineries de pétrole (ici, Sarpom, Italie) illustrent bien la complexité d'une installation chimique industrielle.***

sont des tubes gradués munis à leur partie inférieure d'un robinet en verre rodé, et qui permettent de mesurer avec exactitude le volume de liquide qui s'est écoulé hors de la burette.

Les filtrations se font soit sur des *entonnoirs en verre* munis de filtre en papier, soit sur un récipient en porcelaine (appelé *buchner*) doté de perforations et relié à un système d'aspiration sous vide. On pose un papier-filtre sur le récipient en porcelaine et on aspire le liquide en faisant le vide dans le récipient qui le supporte. On peut aussi filtrer avec des *filtres-presses* de laboratoire qui sont la réplique en petite dimension des filtres-presses industriels.

Bien d'autres appareils sont nécessaires au bon fonctionnement d'un laboratoire, tels les *pissettes* pour projeter de l'eau distillée (ou autre solvant) sur un précipité ou dans un tube à essais, les *agitateurs,* en verre ou en métal de formes variées qui permettent d'agiter les liquides ou les suspensions, les *manomètres à mercure* pour la mesure des pressions, les *trompes à eau* ou les *pompes à vide* pour créer le vide dans des récipients, etc.

Il est hors de propos de tenter ici une description des multiples appareils en verre utilisés au laboratoire. Certains « montages », fruits de l'imagination du chercheur, ne sont pas achetés dans le commerce, mais réalisés sur place par travail du verre. Les différentes parties de ces « montages » sont reliées entre elles par des rodages normalisés de forme conique ou sphérique qui assurent à l'ensemble une certaine souplesse en même temps qu'une excellente étanchéité.

L'avantage de ces récipients et appareils en verre est de permettre une observation directe de la réaction qui s'y produit; par ailleurs, ils sont facilement manipulables, démontables, nettoyables et ne posent pas les problèmes de corrosion que poseraient les appareils métalliques. Cependant, dès qu'il s'agit de produire des quantités très importantes de produits, le verre doit céder la place aux métaux. Il n'est cependant pas totalement exclu de la pratique industrielle, et, lorsqu'il s'agit de fabriquer des produits de grande valeur et en quantités relativement faibles, on s'adresse encore au verre, ainsi que pour les réacteurs utilisés en photochimie industrielle.

L'appareillage industriel

Lorsque l'on regarde une installation chimique industrielle, on est confondu par sa complexité apparente, plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'une raffinerie de pétrole. On y voit des kilomètres de tubes de tous diamètres, des centaines, sinon des milliers de vannes, de raccords, de régulateurs de température et de pression, et évidemment d'immenses tours verticales de tailles et d'agencements divers. En réalité, il n'existe qu'un nombre relativement faible de types d'appareils de base construits pour remplir des fonctions déterminées, fonctions qui sont celles que les chimistes étudient au laboratoire avant l'industrialisation du procédé; il s'agit, par exemple, de la distillation, de la filtration, du broyage, de l'agitation, etc., A ces fonctions correspondent les « unit-operations », définies aux États-Unis au début du siècle lorsque fut créé le « Chemical Engineering ».

Les appareils remplissant ces fonctions peuvent être groupés en un certain nombre de catégories :

— réacteurs : autoclaves et grignards,
— colonnes : de distillation et d'absorption,
— évaporateurs et cristalliseurs,
— épurateurs, décanteurs et filtres,

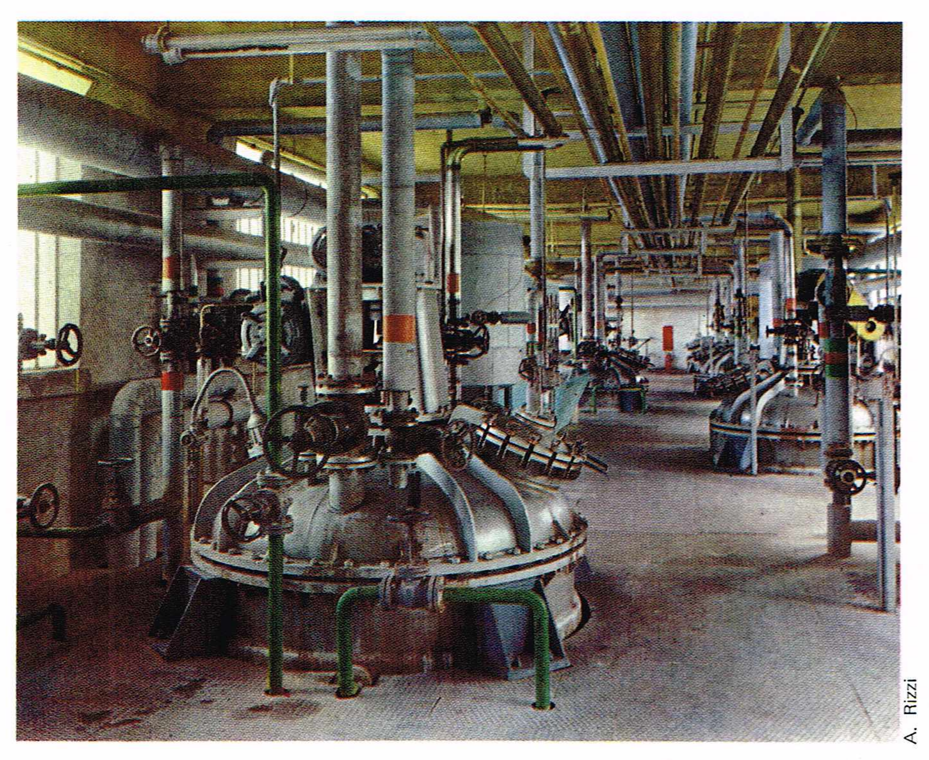
pour ne citer que les principales.

Réacteurs

Ce sont les appareils dans lesquels on réalise la transformation chimique elle-même. Étant donné la grande diversité des réactions chimiques, le nombre de types de réacteurs est très grand.

— Une première distinction peut être faite entre les réacteurs où l'opération est **continue** et ceux où elle est **discontinue.**

En ce qui concerne les réacteurs à **marche continue,** on peut distinguer les *réacteurs tubulaires,* dans lesquels la concentration des réactifs évolue le long du tube (réacteurs à gradient), des *réacteurs parfaitement agités,* où la concentration est uniforme en tout point de l'appareil. Entre le réacteur à gradient et le réacteur parfaitement agité se situent les *réacteurs étagés.*



A. Rizzi

▲ ***Les* réacteurs *sont des appareils dans lesquels on réalise la transformation chimique elle-même ; ici, production de résines de polystyrène.***

Parmi les réacteurs à **marche discontinue**, on peut citer les *autoclaves*, qui permettent d'opérer sous pression, et les *grignards*, que l'on utilise à la pression atmosphérique ou sous faibles pressions.

— Par ailleurs, on distinguera les réacteurs dans lesquels la phase réactionnelle est **homogène** (qu'il s'agisse d'un liquide ou d'un gaz) de ceux dont le contenu est **hétérogène**, avec toutes les possibilités qu'offrent les trois phases gaz, liquide et solide.

Autoclaves

Ces réacteurs sont constitués, le plus souvent, de cuves en acier munies d'un couvercle et d'un dispositif de fermeture étanche. Ce couvercle particulier permet en outre l'observation de ce qui se passe dans le réacteur grâce à des regards, et il comporte un certain nombre de dispositifs permettant de faire passer la tige d'un agitateur, un thermocouple, des tuyaux d'alimentation et de vidange, etc. Lorsque ce type de réacteur est construit pour travailler sous forte pression, il porte le nom d'*autoclave*.

Dans un **autoclave** type, le couvercle, maintenu sur la cuve par des brides et des boulons, comporte en son centre un dispositif d'agitation dont le but est d'assurer un mélange intime des réactifs. On y trouve aussi des tubulures permettant l'introduction des réactifs et le soutirage des produits, une soupape de sécurité, un manomètre et un thermomètre. Le chauffage est généralement obtenu par de la vapeur qui circule dans une double enveloppe, mais on peut aussi utiliser des résistances électriques, de l'eau chaude, des gaz chauds, etc. Les autoclaves sont construits en aciers alliés forgés. Ils peuvent résister jusqu'à des pressions de 1 000 atmosphères à des températures d'environ 500 °C.

Le calcul de l'épaisseur de la paroi d'un autoclave est relativement simple ; il est donné par la formule :

$$S = \frac{P \cdot D}{2\sigma} \cdot y$$

où P représente la pression interne, D le diamètre de l'autoclave, σ la charge de rupture à la traction, et y un coefficient de sécurité qui doit tenir compte de facteurs pouvant intervenir à l'insu de l'opérateur.

Cette formule est valable pour des autoclaves à parois relativement peu épaisses. Si l'on considère les autoclaves travaillant à forte pression et dont les parois sont épaisses, le calcul devient plus complexe et doit tenir compte de différents facteurs de sollicitation sur la face interne et sur la face externe de l'appareil, des tensions radiales et tangentielles, du gradient de température entre les deux surfaces (et donc de la notable tension d'origine thermique qui en résulte). Le fond, le couvercle, les boulons doivent être dimensionnés après calcul des contraintes auxquelles ils seront soumis.

Pour les autoclaves d'une certaine épaisseur de parois et susceptibles de souffrir d'une corrosion notable, on utilise des aciers plaqués constitués d'une plaque d'acier qui représente l'élément résistant aux forces mécaniques, et d'une fine feuille d'un métal résistant à la corrosion (nickel, alliages de titane, tantale), cette feuille inaltérable étant laminée en même temps que le métal de base auquel elle adhère étroitement. On obtient ainsi à la fois une excellente résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion.

Grignards

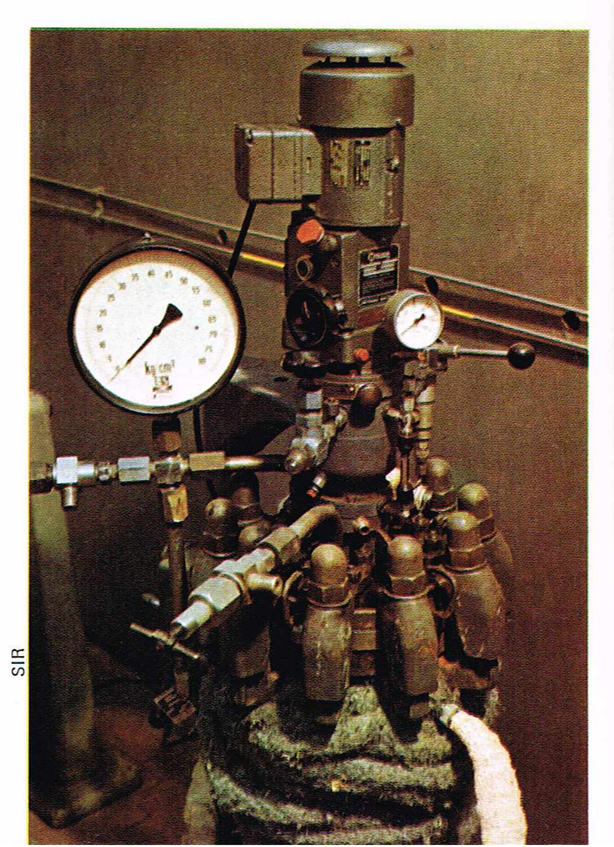
Les **grignards** sont conçus comme les autoclaves, mais, comme ils n'ont pas à résister à des pressions élevées, leur construction est beaucoup plus légère. Ils ne présentent pas de problèmes particuliers de construction, sinon ceux qui sont liés au chauffage de l'appareil.

Réacteurs parfaitement agités

Dans la pratique industrielle, on utilise des réacteurs parfaitement agités, qui sont en fait de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement. En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les *ailettes*, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables. En ce qui concerne les transferts de chaleur, ils peuvent se faire à travers la paroi, le réacteur étant muni d'une double jaquette, ou par un serpentin plongeant dans le milieu réactionnel. On peut, lorsque le refroidissement ou le chauffage par double enveloppe ou par serpentin n'est pas suffisant, faire passer, grâce à une pompe, le fluide réactionnel dans un échangeur externe.

Réacteurs tubulaires

Il s'agit, comme leur nom l'indique, de simples tubes. Ceux-ci peuvent être disposés dans un four et chauffés au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel ; c'est le cas, par exemple, des réacteurs de cracking thermique et de steam-cracking des hydrocarbures. Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant que l'on utilise pour faire absorber un gaz par un liquide, ou pour l'extraction liquide-liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, ces colonnes sont munies de plateaux dont on parlera à propos des colonnes à distiller, ou de « remplissages » divers,



SIR

▶ ***Couvercle d'un* autoclave *type comportant en son centre un dispositif d'agitation, une soupape de sécurité, un manomètre, un thermomètre, etc.***

en céramique, en acier ou en porcelaine (anneaux de Raschig, de Lessing, selles de Berl, etc.).

Réacteurs catalytiques

Dans ces réacteurs, la phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : les réacteurs à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

Dans les **réacteurs à lit fixe**, le catalyseur, sous forme de particules sphériques ou cylindriques de 0,1 à 1 cm de diamètre, est maintenu fixe à l'intérieur du réacteur. Les réactifs à transformer passent au travers de ce lit catalytique, et les produits en sortent, les grains de catalyseur demeurant à leur place primitive.

Les **réacteurs à lit mobile** ont un lit de catalyseur en mouvement : cela signifie que le catalyseur s'écoule de haut en bas sous l'action de son poids, alors que les réactifs circulent dans le sens inverse (ou dans le même sens). Dans un tel dispositif, on comprend l'importance que prend la résistance du catalyseur à l'attrition, c'est-à-dire à l'usure des grains de catalyseur par frottement les uns contre les autres.

La technique du **lit fluidisé**, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, possède tous les avantages du lit fluide, et de nombreux procédés catalytiques adoptent actuellement ce dispositif.

Colonnes

Colonnes à distiller

Rappelons que, lorsqu'un mélange homogène de deux composés liquides A et B émet une vapeur, dans les conditions d'équilibre, la composition de la vapeur émise est différente de celle du mélange liquide qui lui a donné naissance. Elle est plus riche en composé le plus volatil. Si l'on condense cette vapeur, le liquide obtenu sera enrichi en l'un de ses constituants initiaux (le plus volatil). Cette simple opération n'est pas suffisante pour séparer deux constituants d'un mélange, mais, si on la reproduit de nombreuses fois, on peut parvenir à la séparation de A et de B : c'est le principe de la **distillation fractionnée.**

Le simple enrichissement en constituant léger par chauffage et condensation sur une paroi froide est un « flash ». Le principe de la distillation consiste à réaliser une succession de flashes pour obtenir, à partir d'une séparation initiale, un enrichissement en fractions légères de la phase vapeur dans une section appelée *section de rectification*, et, au contraire, procéder à un enrichissement en lourds de la phase liquide dans une autre section appelée *section d'épuisement*. Industriellement, cette succession de flashes est réalisée sur des *plateaux* à l'intérieur d'une colonne dans laquelle on réalise un contre-courant entre le liquide descendant et la vapeur ascendante.

Le liquide qui descend provient d'une part de la charge, et d'autre part du reflux liquide renvoyé en tête de colonne. La vapeur provient de la charge et du rebouilleur dans lequel une partie du liquide de fond est revaporisée.

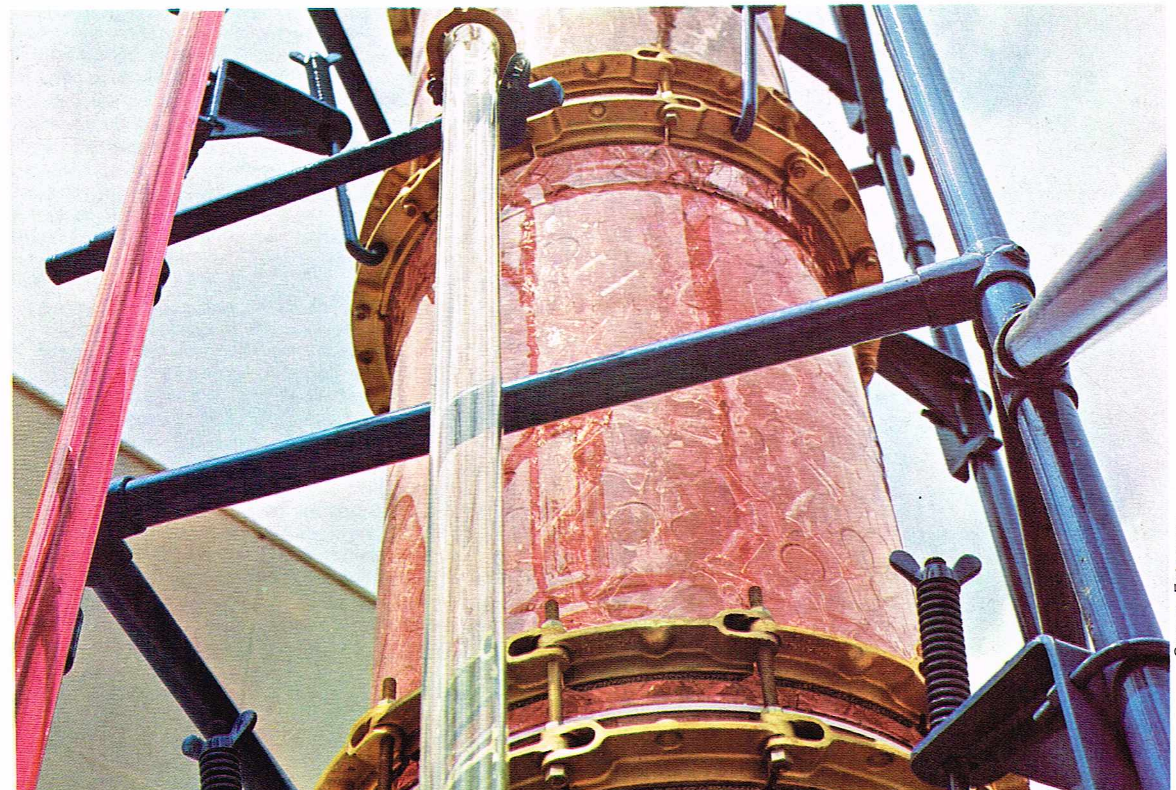
Les colonnes à distiller industrielles sont constituées par un grand cylindre d'acier vertical à l'intérieur duquel sont disposés des plateaux horizontaux qui assurent le contact entre les vapeurs ascendantes et le liquide descendant. Le liquide séjourne sur ces plateaux jusqu'à une hauteur déterminée par un trop-plein qui débouche sur le plateau inférieur. Les vapeurs sont dispersées au travers du liquide au moyen de petites cheminées recouvertes par une capsule sphérique. Cette description correspond à ce que l'on appelle la *colonne à plateaux*, mais bien d'autres dispositifs ont été proposés pour assurer le contact le plus intime possible entre les vapeurs et le liquide. On citera, à titre d'exemple, les *plateaux perforés à déversoir*, les *plateaux à clapet (valve tray)*, *à jet directionnel (jet tray)*, etc. Pour les colonnes de petit diamètre, on utilise, à la place des plateaux, des garnissages de nature très diverse : anneaux de Raschig, chaînes métalliques, billes de verre, petits tubes très courts, etc.

L'efficacité d'une colonne à distiller dépend de son isolation thermique et des moyens de contact liquide-vapeur; elle est déterminée par le nombre de plateaux théoriques. On appelle *plateau théorique* tout dispositif de contact qui produit le même degré de séparation qu'une distillation simple. Ainsi, une colonne qui produit la même séparation que 10 distillations simples successives est dite à 10 plateaux théoriques. On utilise industriellement des colonnes ayant jusqu'à 50 et même 100 plateaux théoriques.

Les facteurs principaux déterminant la qualité de la séparation sont le *rapport des volatilités* des composés à séparer, le *nombre de plateaux théoriques* et le *taux de reflux*. Ce dernier est le pourcentage de liquide ramené en tant que reflux au produit à éliminer ou encore le rapport du reflux descendant aux vapeurs montant dans la colonne.

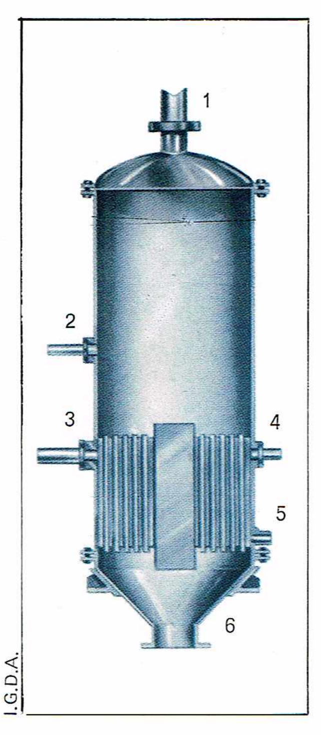
Dans les distillations que nous venons de décrire, on introduit la totalité du liquide de tête dans le condenseur jusqu'à ce que la charge soit pratiquement totalement distillée. C'est la **distillation en « batch »** ou **en discontinu.**

Mais, le plus souvent, on opère industriellement **en continu**, et la charge est introduite en un certain point de la colonne, de sorte qu'une partie est volatilisée, et le reste descend avec le reflux. Le composant le plus volatil est concentré en tête de colonne et éliminé dans



Corson-Fotogram

◀ *Une* **colonne à distiller** *industrielle est constituée par un grand cylindre vertical, à l'intérieur duquel sont disposés des plateaux horizontaux qui assurent le contact entre les vapeurs ascendantes et le liquide descendant.*



▲ ***Représentation schématique d'un*** **évaporateur vertical à tubes :** ***1, sortie de vapeur; 2, alimentation; 3, entrée de vapeur; 4, sortie d'air; 5, condenseur; 6, sortie de la solution concentrée.***

le condenseur. Les parties les moins volatiles peuvent être soutirées de la base de la colonne ou du rebouilleur. On peut aussi soutirer des fractions intermédiaires en différents points de la colonne, mais celles-ci ne sont jamais très pures et doivent être redistillées.

La **distillation sous vide** est utilisée pour séparer les composants d'un mélange qui se décomposerait sous l'influence de la chaleur nécessaire à la distillation atmosphérique. C'est le cas de la distillation des fractions lourdes du pétrole brut.

L'entraînement à la vapeur, ou **distillation à la vapeur,** comporte le passage de vapeur dans la cuve de distillation, au cours de la distillation, ce qui réduit la température à laquelle il est nécessaire de porter le liquide.

Colonnes d'absorption

Comme leur nom l'indique, les **colonnes d'absorption** sont utilisées pour absorber les composés d'un mélange gazeux. Elles sont construites sur le même principe que les colonnes à distiller à remplissage. Le mélange gazeux à traiter est introduit à la base, et du sommet de la colonne s'écoule un liquide ayant un pouvoir solvant sélectif pour le constituant que l'on désire éliminer du mélange gazeux. Le remplissage est constitué d'un solide inerte dont la forme et le volume assurent le meilleur contact avec la plus faible perte de charge. Les colonnes à remplissage sont utilisées pour l'extraction par des solvants sélectifs de certains constituants de solutions, pour l'humidification ou le rafraîchissement de l'air ou d'un gaz quelconque par introduction d'une quantité connue d'humidité, pour dessécher des gaz (dans ce cas, du charbon actif, un gel de silice, de l'alumine, des tamis moléculaires constituent la substance absorbante), pour laver les fumées ou les gaz, pour décolorer les huiles, etc.

Tous ces appareils sont en fait relativement complexes puisqu'ils doivent être dotés de dispositifs, pour récupérer les gaz absorbés, régénérer l'absorbant, le remplissage, le liquide ou le solvant sélectif, et aussi récupérer éventuellement les calories formées.

Évaporateurs et cristalliseurs

Évaporateurs

Les différents types d'évaporateurs ou de concentrateurs ont pour but de séparer par apport de chaleur, partiellement ou totalement, un solvant volatil d'un corps dissous non ou peu volatil.

Les **évaporateurs verticaux** sont surtout adaptés aux solutions qui cristallisent facilement ou donnent facilement un dépôt solide lors de leur concentration. Comme les températures d'ébullition des solutions augmentent avec la concentration et dépendent de la pression, cela pose des problèmes technologiques dans la construction des évaporateurs. Il est nécessaire, pour l'économie de l'exploitation, que la différence de température entre la zone de chauffage et la zone d'ébullition ne soit que de quelques degrés Celsius. Pour favoriser ces transferts de chaleur on augmente la circulation de la solution, soit par convection propre (évaporateur Robert à tube central), soit par circulation forcée à l'aide de pompes (évaporateur Svenson). On peut aussi diminuer la consommation de vapeur en réalisant l'évaporation dans plusieurs corps (évaporateurs à double, triple effet, etc.).

Les **évaporateurs à couche mince** ou **à film tombant** sont de conception plus moderne. Ils sont cylindriques et chauffés par l'extérieur, et la solution ruisselle sur la paroi interne. Ces appareils sont utilisés pour les évaporations rapides de produits sensibles à la chaleur. En effet, le temps de contact dans l'appareil est relativement court, le gradient de température dans la couche mince est faible, et les transferts de chaleur sont excellents.

Les évaporateurs peuvent être disposés en batteries, comme l'indique le schéma ci-dessous, dans lequel on a imaginé que l'on devait évaporer d'une solution : de l'eau dans le premier évaporateur, de l'alcool éthylique dans le second, et de l'alcool méthylique dans le troisième. Ce principe trouve des applications pratiques. En effet, une vapeur condensée à une certaine température et à une certaine pression peut faire bouillir une autre solution ayant normalement un point d'ébullition supérieur, à condition que ce dernier soit abaissé : cela est réalisé en abaissant la pression. On fait ainsi de notables économies dans les calories d'évaporation à fournir.

Cristalliseurs

Ce sont des appareils qui permettent de séparer un soluté à l'état solide de la solution qui le contenait dissous. Cette séparation peut être réalisée par concentration de la solution et évaporation du solvant, ou en refroidissant la solution ; dans ce cas, la solubilité diminuant avec la température, le soluté cristallise en partie. Le système de cristallisation choisi dépend beaucoup des caractéristiques de solubilité du soluté, de la facilité de séparation de celui-ci, de la dimension des cristaux désirés, de la forme de la cristallisation, etc.

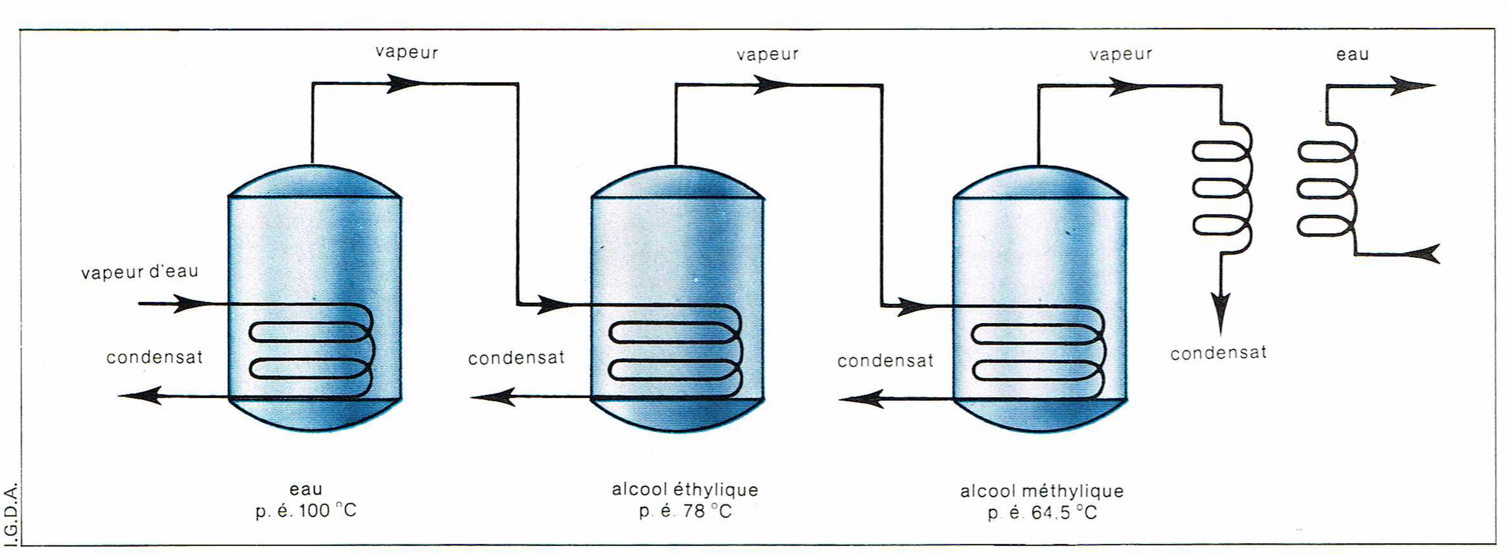
Il existe divers types de cristalliseurs dans lesquels la **cristallisation** est obtenue **par refroidissement.** Le type le plus simple à fonctionnement discontinu consiste en un récipient refroidi par de l'eau ou de la saumure. La solution qui se refroidit laisse déposer le soluté que l'on récupère par décantation ou par filtration. Les types plus modernes, tels ceux qui fonctionnent en continu, sont refroidis par un fluide qui circule dans une double enveloppe.

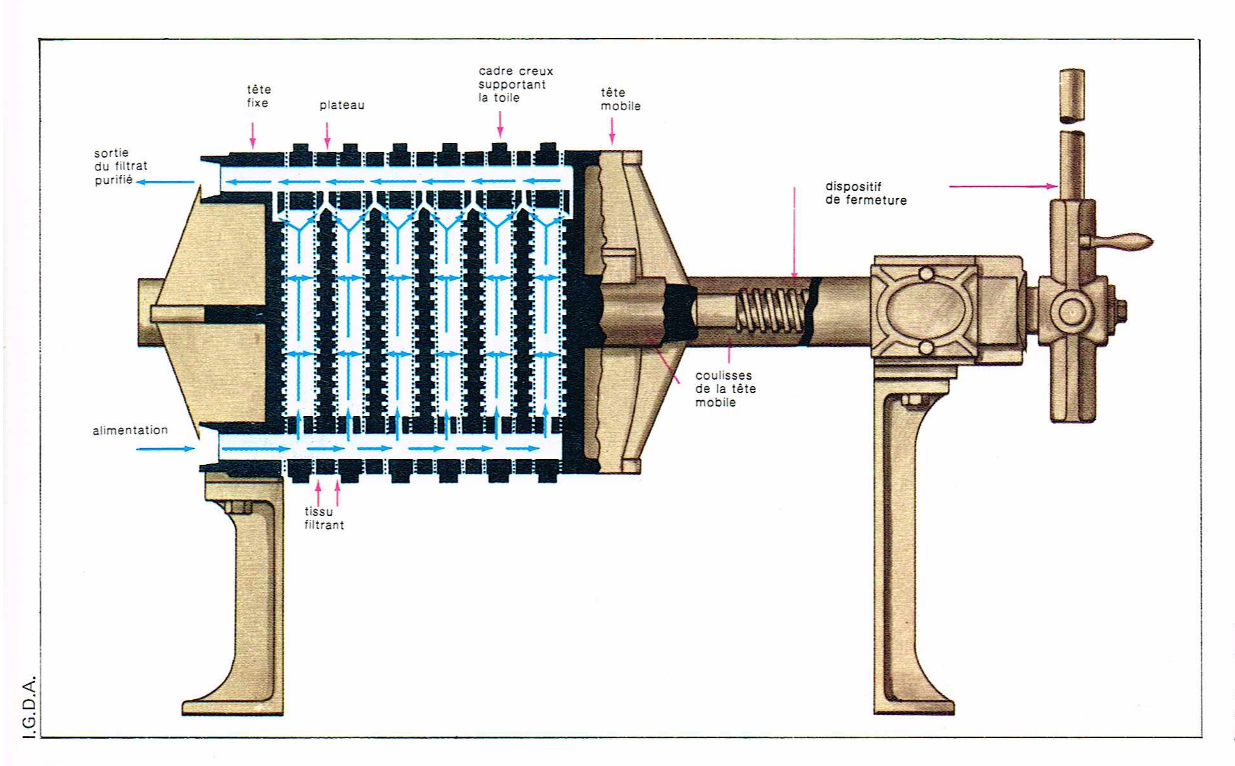
Les appareillages pour la **cristallisation par évaporation et concentration** sont identiques aux évaporateurs décrits précédemment. Ils sont conçus pour rendre l'opération la plus économique possible et pour la « récolte » des cristaux et des eaux mères.

Filtres, épurateurs et décanteurs

Ce sont des appareils qui permettent la séparation de particules solides, généralement de faible taille, dispersées dans une masse liquide ou gazeuse.

▼ **Batterie d'évaporateurs** ***alimentés par trois liquides à point d'ébullition décroissant et permettant de notables économies dans les calories à fournir.***





◀ *Représentation schématique d'un* **filtre-presse** ; *c'est un appareil très utilisé dans les industries alimentaire et pharmaceutique.*

▼ *Installations de* **cyclones** *servant à l'épuration (dépoussiérage) de l'air au cours du refroidissement de certains produits chimiques.*

Filtres

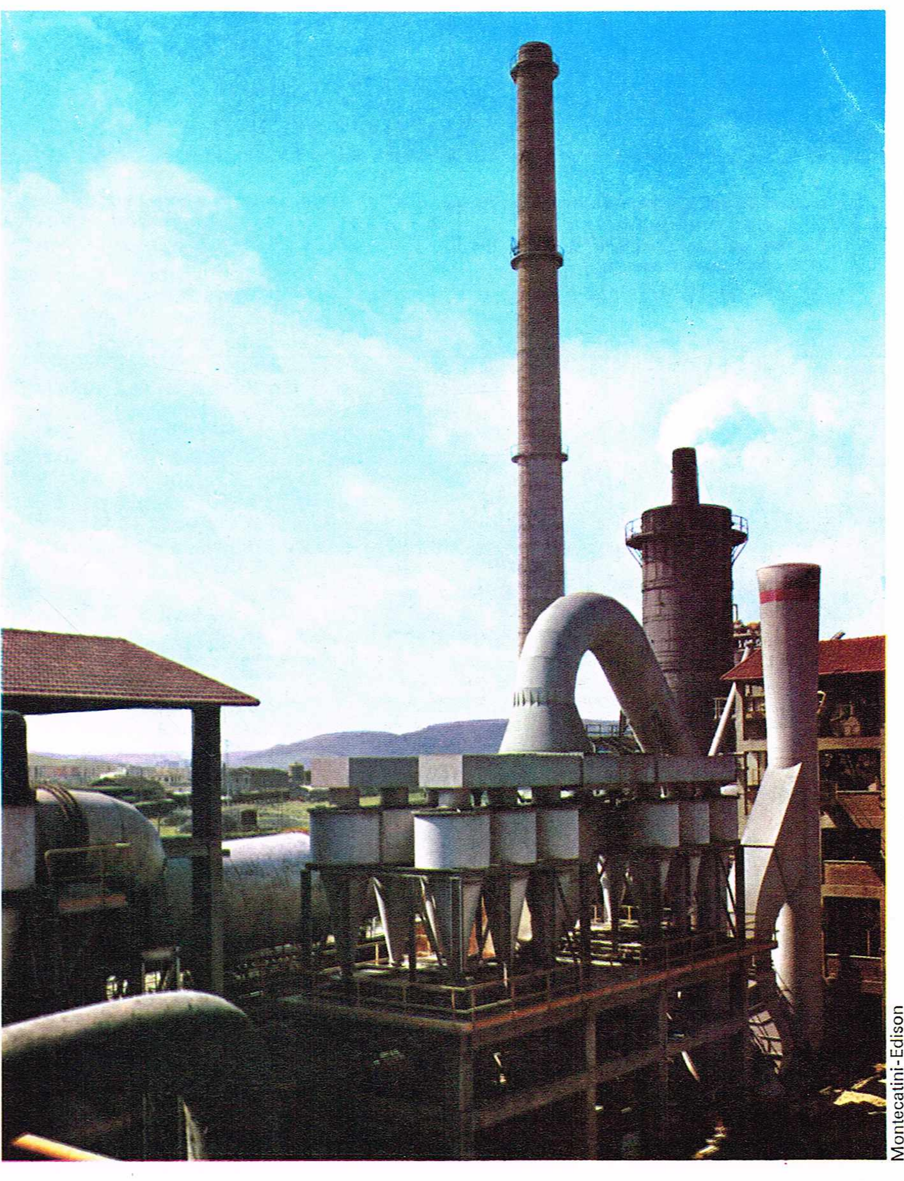
La filtration consiste dans le passage de la suspension au travers d'un milieu filtrant adéquat capable de retenir par action physique, et plus rarement chimique, les particules solides. Le milieu filtrant est constitué par les particules solides, elles-mêmes déposées sur un support qui peut être, selon les cas, des feuilles de papier spécial, des tissus, des toiles métalliques, du sable, des graviers, etc. Pour faciliter l'opération et augmenter la vitesse de passage du liquide, qui dépend de la perte de charge dans les canaux du milieu filtrant, on exerce une aspiration sur le filtre, ou on augmente la pression sur le liquide à filtrer. La filtration continue ou discontinue est utilisée lorsque l'on désire traiter des liquides ou des gaz (la purification d'un gaz pour en éliminer les particules solides en suspension s'opère de façon analogue, généralement au travers de tissus métalliques très fins). Il s'agit en général de traiter des liquides ou des gaz ayant une très petite teneur en solide, en particulier lorsque les particules de solides ont une faible vitesse de sédimentation.

Un type particulier et très important de filtre est le **filtre-presse**, très utilisé dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Il est constitué par une succession alternée de cadres et de plateaux supportés par des rails et maintenus jointifs par pression. Les plateaux sont des plaques métalliques dont les faces sont gaufrées et recouvertes de toile filtrante. Les cadres ont pour but de maintenir un certain écartement entre les plateaux successifs et de donner naissance à un volume dans lequel on introduit le liquide à filtrer. Le filtrat traverse la toile déposée sur les cadres, s'écoule par les rainures des plateaux et rejoint le collecteur d'évacuation. Les particules solides, retenues par la toile, s'accumulent dans l'espace compris entre deux plateaux et forment ce que l'on appelle un gâteau.

Lorsque les espaces entre les plateaux sont remplis de solide, les gâteaux sont recueillis en faisant cesser la pression exercée sur les cadres et les plateaux. Il s'agit d'une opération discontinue assez longue et demandant beaucoup de main-d'œuvre.

Une variante du filtre-presse est le **filtre à enceinte sous pression**. Un certain nombre de plaques couvertes d'un tissu filtrant sont placées dans une calandre hermétique. La charge est envoyée sous pression dans la calandre et le filtrat évacué par un collecteur. Lorsque le gâteau s'est accumulé entre les plaques en quantité suffisante, on insuffle à l'intérieur des plaques un gaz comprimé, ce qui décolle le gâteau que l'on peut récupérer en ouvrant la calandre.

Mais les filtres les plus adaptés aux grandes productions sont les **filtres rotatifs** ou **filtres à tambour** du type

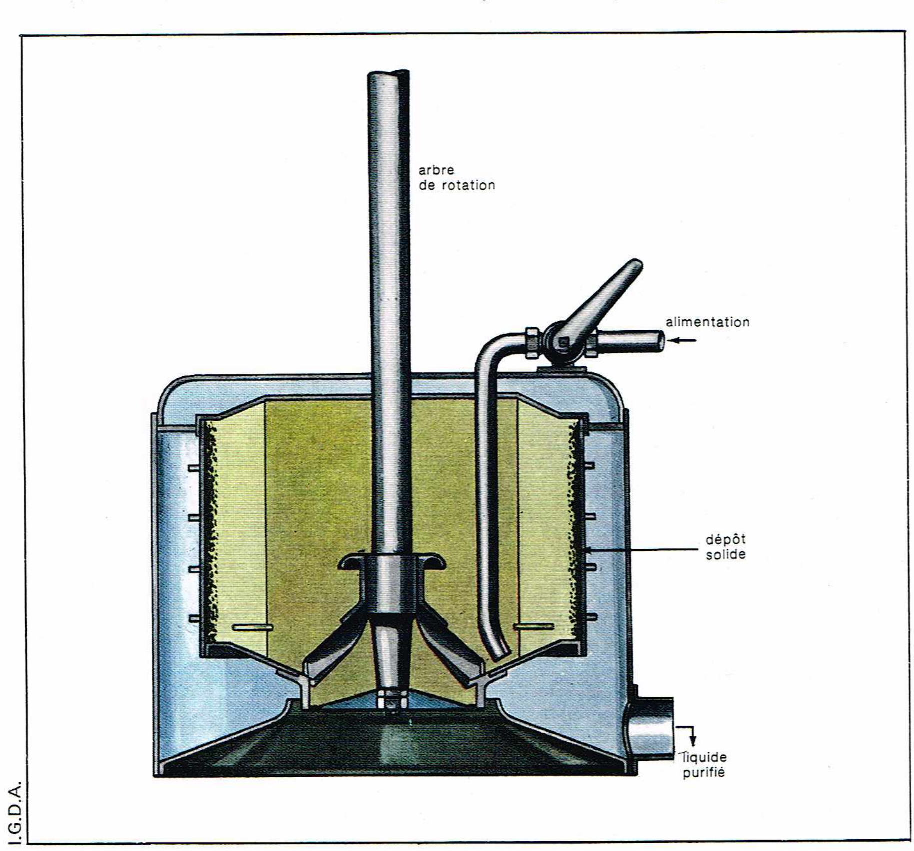


I.G.D.A.

Photothèque groupe TOTAL

▲ *Ci-dessus, dans la marge, représentation schématique d'une* **tour de lavage** *à injection de liquide.*
A droite, une **tour de réfrigération** *de la raffinerie des Flandres.*

▼ *Coupe schématique d'une* **centrifugeuse** *; sous l'effet de la force centrifuge, on récupère sur ses parois les particules solides.*



I.G.D.A.

des filtres Dorr. Ils sont constitués par un tambour cylindrique horizontal tournant, dont la surface latérale est formée d'un treillis métallique recouvert d'une toile filtrante. Ce tambour est divisé en secteurs longitudinaux par des cloisons radiales; ces secteurs correspondent aux opérations menées simultanément dans l'appareil : filtration, lavage, séchage, et décollage du gâteau. Le tambour est enfermé dans une enceinte métallique, dans laquelle on introduit le produit à filtrer. A l'intérieur du tambour, des conduites recueillent le liquide aspiré à travers les secteurs filtrants et débouchent sur une couronne percée d'orifices et solidaire du tambour. Dès que le secteur filtrant a été évacué du liquide filtré, il émerge et se trouve arrosé de solvant pour laver le gâteau; après décrochage du gâteau par une arrivée de gaz inerte, un couteau racleur arrache finalement le gâteau et l'envoie sur une vis d'Archimède pour être évacué.

Dans le cas des gaz, on utilise des appareillages très divers, le plus simple consistant à faire passer le courant gazeux sur un réseau ou un tissu. Mais on utilise surtout les **filtres électrostatiques,** dans lesquels le courant gazeux est envoyé à travers un champ électrostatique intense. Les particules solides sont électrisées et attirées par les électrodes qui ont fourni le champ.

Épurateurs

Les **cyclones** sont des réservoirs tronconiques dans lesquels le courant gazeux pénètre à forte vitesse par le sommet et tangentiellement. La force centrifuge envoie les particules solides vers la paroi, puis le gaz, débarrassé de solide, remonte dans la partie centrale avec un mouvement hélicoïdal concentrique à celui du gaz entrant. Il est évacué par la cheminée supérieure.

Dans les **tours de lavage,** il ne se produit pas de filtration, mais on injecte un liquide pulvérisé en fines gouttelettes capables de faire descendre la plus grande partie des particules solides.

Décanteurs

Les **chambres de décantation** sont constituées par de grandes chambres munies de nombreux panneaux verticaux qui obligent le courant gazeux à parcourir un



C. Bazin - Ugine-Kuhlmann

▲ ***Vue générale d'une*** **salle de contrôle,** ***permettant de surveiller, en un même lieu, l'ensemble des données fournies par les différents dispositifs de contrôle disséminés dans une unité industrielle.***

trajet très tortueux. Les particules solides soumises à une force centrifuge importante se heurtent contre le fond ou les parois de l'appareil et se séparent du courant gazeux. Actuellement, ces installations sont tombées en désuétude, car leurs dimensions sont trop élevées.

Les **décanteurs** sont des appareils qui servent à séparer un solide présent en suspension sous forme de fines particules sous la seule influence de la gravité. Il s'agit de récipients de forme et de taille variables dans lesquels la décantation s'opère avec le temps sous l'effet de la gravité. On peut accélérer le phénomène de décantation en utilisant la force centrifuge. Il s'agit alors des *centrifugeuses.*

Autres appareils

En plus de ces appareils permettant de réaliser la réaction chimique et de séparer les produits de la réaction, toute installation chimique doit comporter des **pompes** pour la circulation des liquides, des **compresseurs** pour porter les produits gazeux à leur pression d'utilisation, des **turbines à vapeur ou à gaz** pour la production d'énergie, des **éjecteurs** pour créer ou maintenir un vide dans certains appareillages, et bien d'autres appareils qu'il serait trop long de décrire ici.

Par ailleurs, dans un schéma de fabrication, on constate que certaines unités nécessitent des quantités importantes d'énergie calorifique alors que d'autres, au contraire, sont productrices d'énergie calorifique. On s'efforce donc, pour économiser cette énergie et rentabiliser l'opération, de récupérer les calories produites pour chauffer les appareils qui nécessitent un apport de calories. L'équipement de récupération est constitué par des **échangeurs de chaleur.**

Par ailleurs, on sait qu'en raison des difficultés de transfert de chaleur, le rendement de la récupération thermique est rarement supérieur à 50 %. On fait donc appel à des fluides auxiliaires chauds ou froids pour compléter le bilan thermique : on fait appel en général à l'air ou à l'eau, mais on peut aussi employer des liquides permettant un chauffage à un niveau thermique élevé. Il s'agit des « dowtherms ». Dans les **réfrigérants,** on refroidit un effluent par un fluide auxiliaire. Les condenseurs permettent la condensation et le refroidissement d'une vapeur au sommet d'une colonne à distiller.

Les **rebouilleurs** sont des appareils qui assurent une vaporisation partielle des produits se trouvant au bas de la tour à distiller grâce à la circulation d'un fluide chaud.

Enfin, les installations industrielles importantes fonctionnant en marche continue doivent être dotées de dispositifs assurant automatiquement le contrôle et la régulation des différents paramètres de la marche de l'opération (températures, pressions, débits, niveaux, etc.). Parfois, on regroupe en un même lieu, appelé **salle de contrôle,** l'ensemble des données fournies par les dispositifs de contrôle disposés dans l'ensemble de l'unité industrielle. Un très petit nombre d'opérateurs peuvent ainsi surveiller la marche d'unités productrices de centaines de milliers de tonnes de produit, annuellement. C'est le cas, par exemple, des raffineries. On peut enfin programmer la marche d'une installation et, au moyen d'un ordinateur qui analyse à tout instant les données de l'ensemble des contrôleurs de températures, débits, pressions, etc., assurer une régulation automatique de l'ensemble.

A tous ces impératifs dictés par les exigences de la transformation chimique à réaliser en grand tonnage, il faut ajouter les exigences de la *sécurité,* de la *protection de l'environnement,* qui amènent à définir de nouveaux dispositifs qui, associés aux appareillages de production, en diminuent les risques sans en affecter le rendement.

Toute cette « architecture industrielle » est étudiée dans les sociétés d'engineering, par des ingénieurs et des techniciens qui, en plus de solides connaissances en chimie, doivent connaître la construction des appareillages que nous venons de décrire très sommairement.

BIBLIOGRAPHIE

FOUST, WENZEL, CLUMP, MAUS, ANDERSEN, *Principles of Unit Operations,* 3[e] édition, John Wiley and Sons, New York, 1964. - GROGGINS P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis,* Chemical Engineering Series, Mac Graw-Hill, 1952. - SURUGUE J., *Techniques générales du laboratoire de physique*, C. N. R. S., Paris.

LES APPLICATIONS DE LA CHIMIE MODERNE

Qu'il s'agisse de produire de l'énergie pour se chauffer, se déplacer ou s'éclairer, qu'il s'agisse de fabriquer des matériaux de synthèse rivalisant avec la laine, le coton ou le caoutchouc, que l'on parle de médicaments, d'insecticides, d'engrais, d'aliments de synthèse, de la conquête de l'espace, de la photographie, de la télévision, etc., enfin de tous les « secteurs » de l'activité humaine, la chimie intervient partout.

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit la matière, ses principales transformations chimiques et les moyens pour les réaliser. Nous allons maintenant décrire quelques grands domaines d'application de la chimie. Dans chacun de ces domaines, on recherche en général une propriété principale (souvent associée à des propriétés complémentaires), et les produits chimiques qui répondent à ces exigences sont caractérisés par des structures moléculaires particulières qui leur permettent de manifester la propriété recherchée.

D'une façon idéale, la recherche d'un composé chimique susceptible de répondre aux exigences d'une application donnée devrait résulter de la connaissance exacte des relations qui lient les propriétés d'un corps à sa structure. En fait, beaucoup des *relations propriétés-structure* établies à l'heure actuelle n'ont été mises en évidence qu'après la découverte fortuite d'une application. Il n'en reste pas moins vrai que la connaissance des propriétés liées à la structure d'un composé oriente chaque jour les recherches effectuées en chimie appliquée. Ainsi, si l'on désire un produit solide doté de propriétés mécaniques, on sait que l'on devra s'adresser à un composé macromoléculaire. Si ce composé doit être doté de propriétés élastomériques, ses chaînes macromoléculaires devront être très mobiles. S'il doit avoir une bonne résistance à l'oxydation, on devra éviter les doubles liaisons dans ses chaînes. Par contre, si l'on désire un composé très volatil, on devra rechercher des masses moléculaires très faibles, et s'il doit être soluble dans l'eau, on recherchera des produits porteurs de groupes OH, etc. Ainsi, les relations propriétés-structure déterminent la recherche appliquée, mais elles ne sont pas encore suffisamment développées pour permettre d'assigner à une application donnée la formule précise d'un composé.

Dans de nombreuses applications de la chimie, bon nombre de facteurs interviennent, indépendamment de la structure moléculaire, pour dicter l'emploi de telle ou telle molécule. Il s'agit, dans les produits de grande consommation, du prix de revient, par exemple. Dans d'autres cas, ce sont les exigences de lutte contre la pollution, de protection de l'environnement et de protection de la santé des travailleurs qui déterminent parfois les propriétés physico-chimiques du produit.

La recherche appliquée en chimie doit en outre suivre l'évolution d'autres techniques lorsqu'elle ne les précède pas. Si l'on prend l'exemple des essences utilisées dans les véhicules automobiles, autrefois, lorsque les taux de compression des moteurs étaient faibles, certaines coupes de distillation du pétrole brut pouvaient convenir, puis, à mesure du progrès dans les moteurs, le taux de compression augmentant, il a fallu augmenter la qualité antidétonante de l'essence, c'est-à-dire augmenter son indice d'octane ; ce fut la « course à l'octane », jusqu'à ce que de nouvelles contraintes résultant de la lutte antipollution obligent à de nouvelles modifications de la composition de l'essence.

La recherche appliquée ne peut, à l'heure actuelle, ignorer les découvertes de la chimie fondamentale. Il n'existe pas, d'une part, une recherche pure, et, d'autre part, une sorte d'art culinaire plus ou moins déprécié, mais une connaissance chimique qui progresse sans cesse et dont le but est soit d'établir des relations propriétés-structure, soit de synthétiser de nouvelles substances au lieu de se donner pour objectif de répondre aux exigences immédiates de notre civilisation.

Nous allons passer en revue quelques grandes applications de la chimie en les prenant dans un ordre qui ne correspond ni à une classification déterminée ni à une hiérarchie d'importance. Si l'on se rapporte au tonnage produit, certes, les carburants et les combustibles devraient être en tête ; par contre, si l'on considère l'importance pour la santé de l'homme, les médicaments et les pesticides, bien que correspondant à des tonnages beaucoup plus faibles, sont d'une importance sur laquelle il n'est pas nécessaire d'insister.

▼ ***Tableau récapitulatif de l'activité d'un complexe pétrochimique reposant sur le* steam cracking, *opération de base s'effectuant sur un produit de première distillation, ici le naphta.***

PÉTROLE BRUT
Distillation
NAPHTA
Steam-cracking
Fractionnement
HYDROGÈNE
MÉTHANE
ÉTHANE
C_2 ÉTHYLÈNE
PROPANE
C_3 PROPYLÈNE
C_4
ESSENCE
FUEL-OIL
Polymérisation
Oxydation
POLYÉTHYLÈNE
OXYDE D'ÉTHYLÈNE
+ H_2O
+ NH_3
+ Alcool
ÉTHYLÈNEGLYCOL
ÉTHANOLAMINES
ÉTHERS DE GLYCOLS
plastiques et films
antigel
fibres synthétiques
plastifiant
agent tensio-actif
absorbant des gaz
peinture - vernis - textiles
Polymérisation
Oxydation
Hydratation
POLYPROPYLÈNE
OXYDE DE PROPYLÈNE
ALCOOL ISOPROPYLIQUE
Oxyalkylation
Hydratation
Déshydrogénation
POLYÉTHERS
PROPYLÈNEGLYCOLS
ACÉTONE
plastiques
mousse de polyuréthanne
mastics polyuréthanne
fluides de freins
fluides hydrauliques
plastifiant, cosmétique, pharmacie, solvant
solvant - synthèse
Extraction
Polymérisation
BUTADIÈNE
POLYISOBUTYLÈNES
BUTÈNES
caoutchoucs synthétiques
isolant électrique
mastics, adhésifs
plastifiant,
additifs de lubrification
vente à l'extérieur

Richard Colin

LE RAFFINAGE DU PÉTROLE BRUT

Les carburants et les combustibles liquides et gazeux ainsi que les lubrifiants dont nous parlerons plus loin, la paraffine solide, les bitumes et le coke, sont issus d'un ensemble de procédés qui constitue le raffinage du pétrole.

Le raffinage du pétrole brut (débarrassé de l'eau salée qu'il entraîne) commence par la distillation à la pression atmosphérique qui le sépare en différentes *coupes :* gaz et essences légères, essences lourdes, kérosène, gas-oil. Le résidu de la colonne de distillation atmosphérique est ensuite envoyé dans la colonne de distillation sous vide qui fournit en tête un gas-oil lourd et laisse en fond de colonne un résidu appelé résidu sous vide. Ainsi, les fractions de première distillation ou fractions « straight run » sont ajustées pour correspondre approximativement aux usages auxquels elles seront destinées (essences, kérosènes, gas-oil, etc.), mais les quantités relatives des différentes fractions ne correspondent pas toujours aux besoins du marché, et leurs propriétés physico-chimiques ne sont pas exactement appropriées aux usages auxquels on les destine.

C'est pour cette raison qu'aux opérations de séparation que nous venons de voir, il faut ajouter des opérations de conversion et de finition (épuration, stabilisation).

Les *opérations de conversion* consistent à modifier, parfois profondément, la composition chimique des coupes. Au premier plan de ces opérations, se trouve le *cracking* qui permet, à partir de fractions trop lourdes, de faire des essences. Le cracking peut être purement thermique *(cracking thermique)* ou catalytique *(cracking catalytique)*. On peut utiliser le cracking pour diminuer la viscosité d'une coupe pétrolière par un craquage léger de ses molécules *(visbreaking) ;* on peut au contraire pousser le craquage jusqu'à obtenir du coke *(coking)*. Enfin, certains craquages peuvent être effectués en présence d'hydrogène *(hydrocracking)*. Au contraire, à partir d'hydrocarbure gazeux léger, on peut, par *polymérisation* ou par *alkylation,* obtenir des essences, ces opérations augmentent la masse moléculaire moyenne au lieu de la diminuer. Ces différentes opérations permettent, en modifiant la répartition par volatilité des coupes issues de la distillation, d'adapter les produits à la demande du marché.

D'autres opérations de raffinage ont pour effet, sans modifier la masse moléculaire, de faire varier le rapport C/H des hydrocarbures. Parmi celles-ci, le *reforming* est un procédé chimiquement complexe dans lequel les paraffines sont déshydrogénées et cyclisées en aromatiques, les naphtènes étant simplement déshydrogénés en aromatiques.

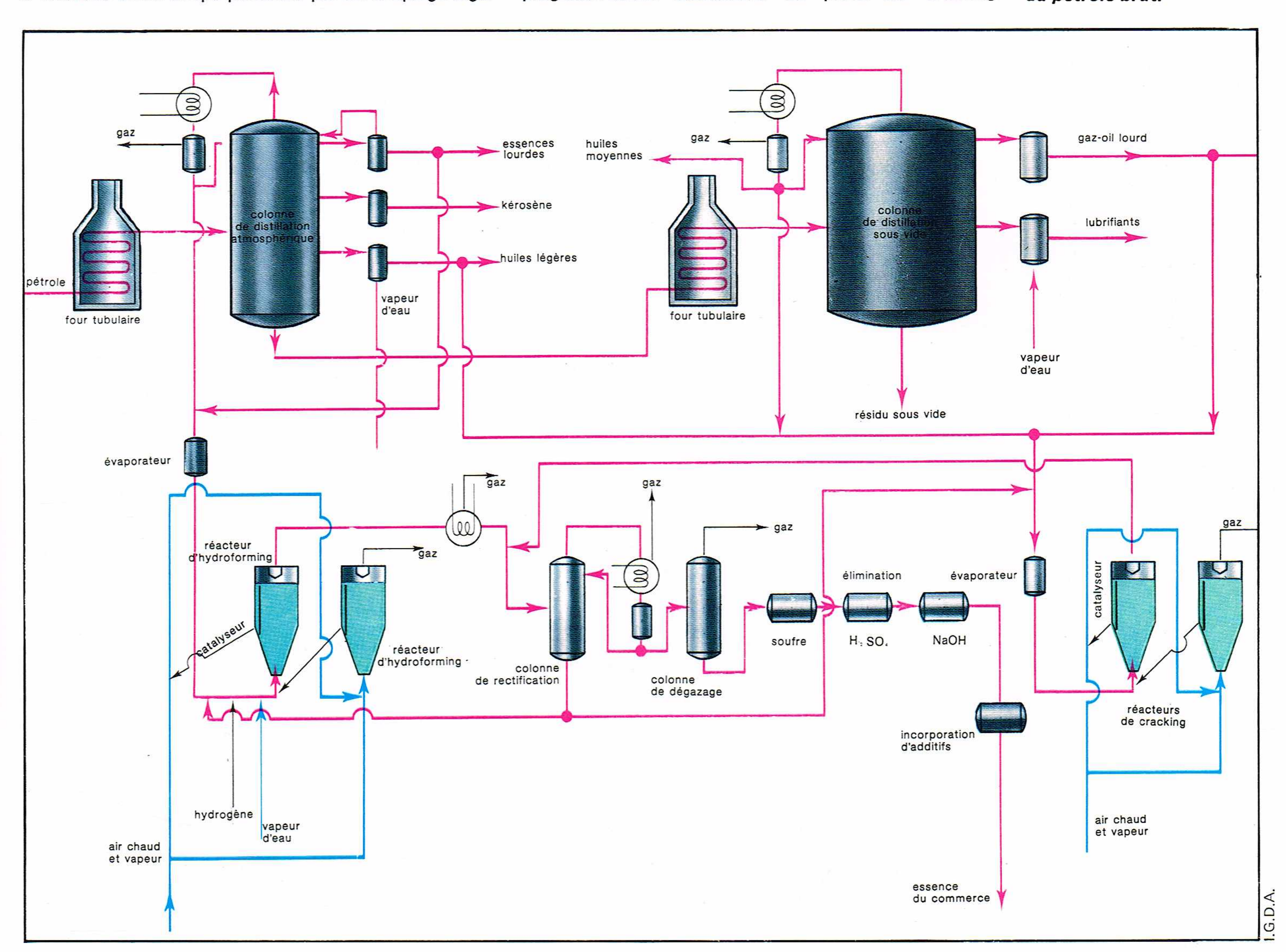
Enfin, l'*isomérisation* consiste, sans changer ni la masse moléculaire, ni le rapport C/H, à modifier le squelette hydrocarboné avec comme résultat, par exemple, une modification de l'indice d'octane.

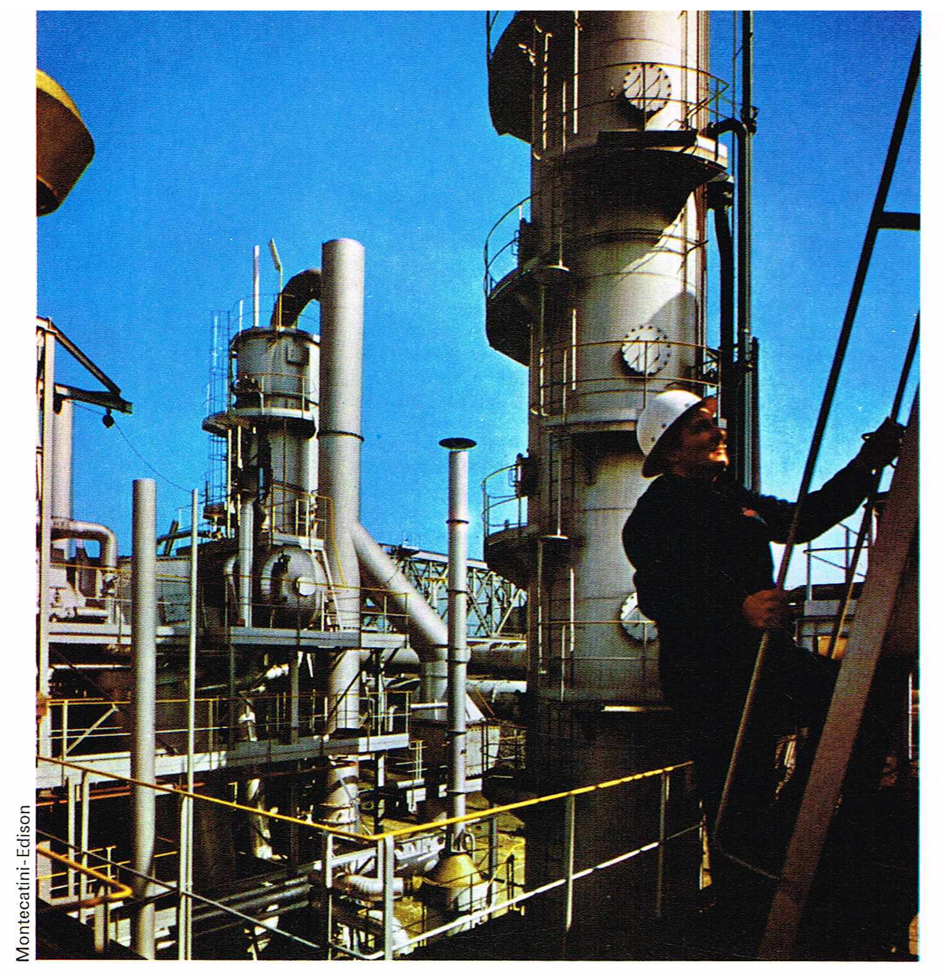
La raffinerie comporte en outre des installations destinées à des traitements d'épuration et de finition au cours desquels on élimine, par des traitements physiques ou par des réactions chimiques, certains constituants indésirables. C'est ainsi que la *« stabilisation »* des essences consiste à en éliminer les fractions gazeuses, l'*hydrodésulfuration* à éliminer le soufre des distillats, etc.

Le cracking thermique

C'était le procédé utilisé avant la Seconde Guerre mondiale pour la production d'essence. En France, il a été progressivement abandonné au profit du cracking

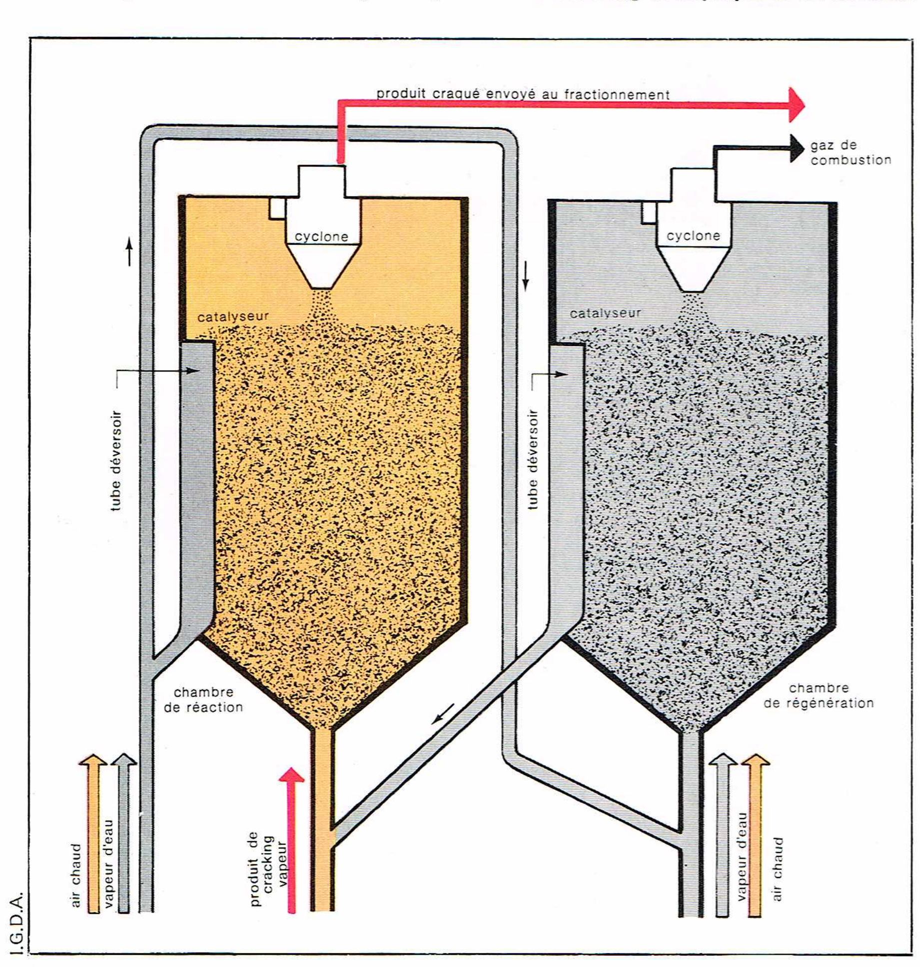
▼ ***Schéma général, simplifié, des installations servant au raffinage du pétrole brut.***




Montecatini-Edison

▲ ***Unités de* reforming catalytique *pour la production d'essence à partir des distillats du pétrole.***

▼ ***Représentation schématique du procédé de* cracking catalytique en lit fluidisé.**



I.G.D.A.

catalytique, qui a l'avantage de fournir des essences d'indice d'octane plus élevé. Actuellement, on utilise en France comme cracking thermique le *visbreaking*, qui a pour but de diminuer la viscosité des résidus de distillation atmosphérique dans le dessein d'en obtenir des fuels ou des charges de cracking catalytique. Cette opération a lieu entre 450 et 500 °C et sous 5 à 20 atmosphères. La cokéfaction (coking) a pour but de transformer des résidus lourds en distillats plus légers et en coke. On forme en général de 20 à 30 % de coke, et l'on obtient en même temps de l'essence (15 à 20 %). On opère à la pression atmosphérique vers 500-550 °C.

Le cracking catalytique

C'est un ingénieur français, Houdry, qui substitua dans les opérations de cracking l'action d'un catalyseur à celle de la pression. Exploité à l'échelle industrielle depuis 1936, ce procédé est le principal fournisseur d'essence automobile.

Les catalyseurs utilisés à l'origine étaient des argiles et des silico-alumines naturelles; depuis on a utilisé des silico-alumines synthétiques et, depuis une dizaine d'années, on utilise des alumino-silicates, appelés zéolithes. Ces catalyseurs, outre leur action sur les scissions de liaisons conduisant au cracking, exercent une action isomérisante sur les paraffines formées et confèrent donc au produit un excellent indice d'octane. Le cracking catalytique est effectué entre 450 et 500 °C à la pression atmosphérique.

Les charges utilisées sont en général soit des gas-oils lourds, soit des charges analogues provenant d'opérations de visbreaking ou de cokage. On doit sélectionner les coupes de manière à obtenir le moins possible de coke, mais il s'en forme malgré tout, ce qui impose des opérations périodiques de régénération, au cours desquelles le coke déposé sur le catalyseur est brûlé dans un courant d'air.

Dans les premières installations, le cracking et la régénération étaient effectués dans la même installation avec un *lit fixe de catalyseur*. Depuis, on a introduit la technique du *lit catalytique mobile*. La charge et les produits de recyclage sont introduits préchauffés dans le réacteur où ils rencontrent le catalyseur solide qui descend par gravité d'une trémie placée à la partie supérieure de l'unité; les produits de cracking sont éliminés du réacteur. Dans le même temps, le catalyseur est dirigé vers le régénérateur, où le coke est éliminé par combustion avec de l'air dilué par un gaz inerte. Le catalyseur régénéré est élevé par un courant d'air au sommet de l'appareil et envoyé dans le réacteur, et ainsi de suite. C'est le *procédé « Airlift »*.

Un autre procédé utilise un *lit catalytique fluide* de particules de catalyseur très fines de quelques dizaines de microns de diamètre. La charge maintient cette poudre catalytique à l'état d'un fluide maintenu dans le réacteur. Au sommet de l'appareil, un cyclone permet de séparer les gaz craqués de la poudre catalytique. Les gaz sont envoyés au fractionnement. Le catalyseur s'écoule du fond du réacteur vers un régénérateur où de l'air introduit pour brûler le coke sert de gaz porteur; le catalyseur régénéré repart au réacteur, et ainsi de suite.

L'hydrocracking

C'est un craquage réalisé sous pression d'hydrogène (de 50 à 150 kg) et, suivant la charge, à des températures oscillant entre 250 et 400 °C. Contrairement aux crackings thermique ou catalytique qui produisent des oléfines en même temps que des paraffines, l'hydrocracking ne fournit pas d'oléfines. De plus, on réalise une hydrogénation partielle des aromatiques, ce qui a pour effet de supprimer la formation de coke. Selon la nature de la charge (naphtas lourds ou coupes de distillation sous vide), l'hydrocracking est orienté vers la production de distillats moyens ou vers l'obtention d'essences. L'hydrocracking fournit plus de produits liquides que le cracking catalytique. Le catalyseur utilisé (oxyde de molybdène déposé sur de l'alumine acide) réalise en même temps l'hydrodésulfuration de la charge.

L'hydrocracking est une opération onéreuse, car très forte consommatrice d'hydrogène (de 200 à 700 m³ par mètre cube de charge). Elle n'est réalisable que couplée avec une installation productrice d'hydrogène à partir de naphta ou de gaz naturel.

Le reforming catalytique

C'est le procédé par lequel on augmente l'indice d'octane des essences en transformant les paraffines et les naphtènes en hydrocarbures aromatiques.

Le reforming se fait sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 20 bars et à des températures de 480 à 550 °C selon la charge et l'indice d'octane désiré. Le catalyseur est constitué par du platine déposé sur un support à caractère acide, le plus souvent des alumines. Récemment, on a mis au point des catalyseurs bimétalliques dans lesquels on ajoute au platine un autre métal comme le rhénium ou l'iridium. Malgré la pression d'hydrogène dont le but est d'éviter la formation de coke, celui-ci se dépose et recouvre progressivement le catalyseur que l'on doit régénérer tous les 6 à 9 mois.

La « durée de vie » du catalyseur est de 2 à 3 ans. Le coût élevé du catalyseur a suscité beaucoup de travaux pour augmenter sa longévité et diminuer la durée qui s'écoule entre deux régénérations. Un nouveau procédé permet la régénération du catalyseur en continu. Le reforming fournit, après élimination des hydrocarbures légers, une essence à haute teneur en hydrocarbures aromatiques et d'indice d'octane élevé (supérieur à 90). Par ailleurs, l'effluent du reforming trouve une application dans la préparation d'hydrocarbures aromatiques destinés à la pétrochimie (benzène, toluène, xylènes).

D'autres opérations de raffinage n'ont pas l'importance de la distillation, du cracking et du reforming ; elles interviennent cependant dans certaines raffineries pour modifier la composition des hydrocarbures et produire des carburants ou des combustibles.

L'alkylation

C'est l'opération par laquelle on réalise la synthèse d'hydrocarbures paraffiniques ramifiés, par action de l'isobutane sur une oléfine légère. Le produit de la réaction catalytique effectuée en présence d'acide sulfurique ou fluorhydrique est un « alkylat » à haut indice d'octane.

L'isomérisation

Elle consiste, en présence d'un catalyseur et le plus souvent sous pression d'hydrogène pour éviter le cracking, à transformer les paraffines normales ou peu ramifiées en paraffines ramifiées à haut indice d'octane.

Élimination des éléments corrosifs et polluants

La raffinerie, enfin, doit effectuer sur les produits qu'elle fabrique par les procédés que nous venons de décrire un certain nombre d'opérations d'épuration et de finition.

En effet, les coupes hydrocarbonées, de par leur origine, peuvent renfermer des éléments corrosifs ou des composés soufrés, azotés ou oxygénés responsables de mauvaises odeurs, de pollution lors de la combustion, d'empoisonnement des systèmes catalytiques, etc.

Un constituant gazeux particulièrement désagréable lorsqu'il est présent dans les fractions légères est l'hydrogène sulfuré (H_2S) ; on l'élimine par absorption chimique dans des solutions d'éthanolamines. On libère ensuite, par chauffage, la solution de l'H_2S absorbé, et l'on recycle la solution d'éthanolamine à l'absorbeur. L'hydrogène sulfuré recueilli est transformé en soufre, puis en acide sulfurique.

Les mercaptans, composés particulièrement nauséabonds, doivent être éliminés des essences à cause de leur mauvaise odeur, et aussi pour éviter, lors de la combustion de l'essence, une pollution par le soufre. On se débarrasse de ces mercaptans en les transformant en disulfures par un procédé d'oxydation catalytique (procédé Mérox). On élimine ensuite les disulfures formés (Mérox extractif).

L'hydrodésulfuration

C'est une méthode catalytique permettant d'éliminer le soufre contenu dans les fractions hydrocarbonées. Il se forme de l'hydrogène sulfuré que l'on élimine ensuite par absorption chimique. D'une façon plus générale, on désigne sous le vocable d'*hydrotraitements* tous les traitements catalytiques en présence d'hydrogène qui permettent de débarrasser les produits du raffinage des hétéroéléments indésirables et des composés insaturés susceptibles en se polymérisant de donner naissance à des gommes.

Outre les carburants et les combustibles, le raffinage du pétrole fournit des lubrifiants, dont il sera traité dans un chapitre suivant, et des bitumes. Les bitumes sont des résidus de la distillation sous vide. On les utilise rarement comme tels. Ils subissent une oxydation à l'air appelée « soufflage » qui permet de les rendre plus élastiques et moins sensibles à la température.



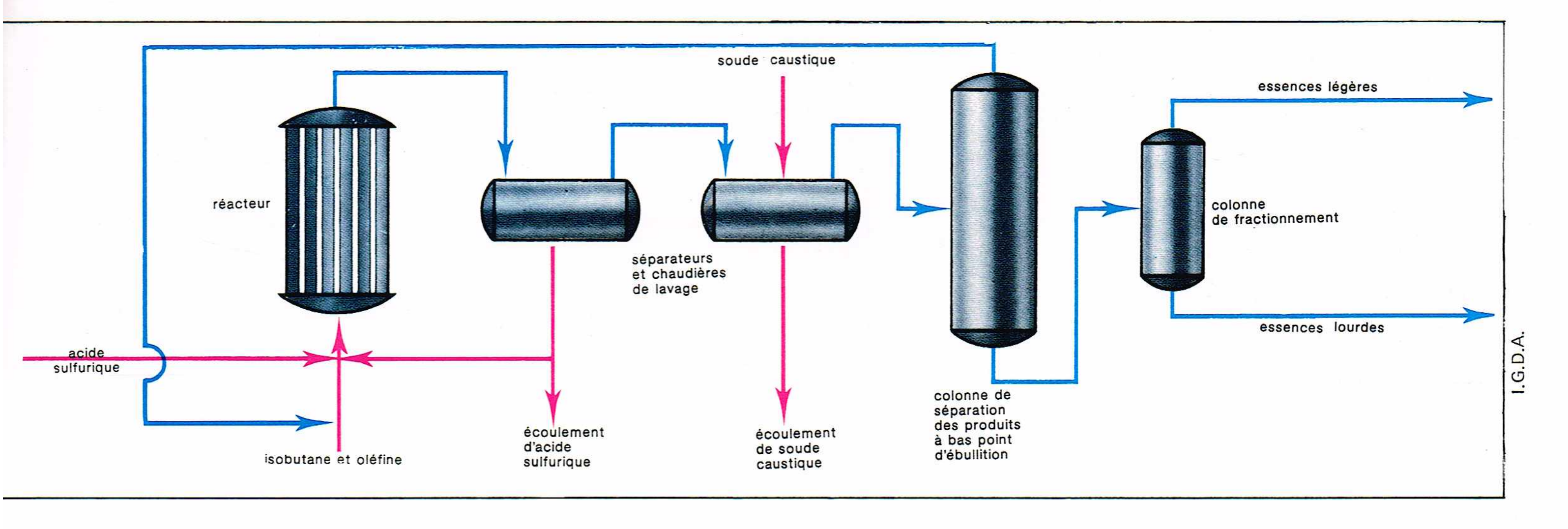
Photothèque groupe TOTAL

▲ ***Installation* Mérox *pour l'élimination des mercaptans en raffinerie.***

BIBLIOGRAPHIE

GOLDSTEIN R. F., *The Petroleum Chemical Industry*, Spon, London, 1968. - WUITHIER P., *le Pétrole, Raffinage et Génie chimique*, Éditions Technip, Paris, 1972.

▼ ***Représentation schématique d'une installation de production d'essences par* alkylation.**

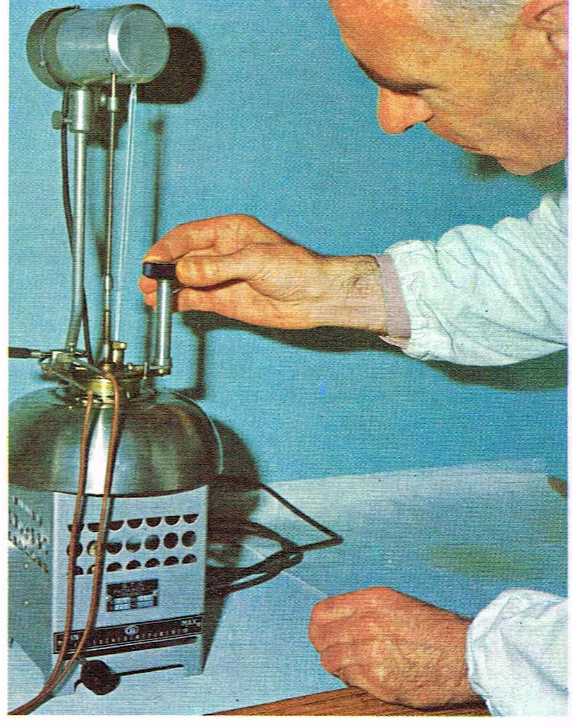


I.G.D.A.

▶ *A gauche,* le Pétrole, *enluminure tirée du manuscrit de J. Cuba,* le Jardin de santé *(1501). A droite, appareil de Pensky-Martens servant à la détermination de la* température d'inflammation *(flash point) des fuels domestiques et lourds.*



Bulloz



Titus

LES COMBUSTIBLES

Autrefois, le terme de combustible était exclusivement réservé à des substances qui, chauffées à l'air, s'enflamment et continuent de brûler avec production de chaleur utilisable, soit directement pour le chauffage, soit pour sa transformation en d'autres formes d'énergie.

Les combustibles primaires sont : le bois, la tourbe, les lignites, les charbons, les pétroles, les gaz naturels, et les déchets animaux et végétaux.

Actuellement encore, lorsque l'on parle de combustibles, on désigne essentiellement ceux que l'on vient de citer, et surtout le pétrole et les gaz naturels, ainsi que les charbons. Cependant, le développement de la science ayant permis de tirer de l'énergie d'autres réactions chimiques que la combustion ainsi que de la fission nucléaire et de la fusion atomique, on parle de combustible pour les mélanges chimiques utilisés dans la propulsion des fusées et aussi de combustibles nucléaires. Nous nous limiterons aux combustibles « classiques » en remarquant qu'ils sont tous carbonés et issus de la matière vivante animale ou végétale. On distingue les **combustibles fossiles** (charbon, pétrole, gaz naturel, etc.) des **combustibles non fossiles** constitués par des sources de carbone régénérables (bois, déchets végétaux, etc.).

La valeur économique d'un combustible dépend de son coût d'extraction, de transport, de stockage, des frais d'investissement et d'entretien de l'installation de combustion, de la facilité d'élimination des déchets de la combustion et de leur absence de toxicité sur l'environnement. Mais la première qualité d'un combustible est constituée par l'ensemble de ses qualités au niveau du brûleur de l'installation.

Il s'agit en premier lieu de son *pouvoir calorifique,* défini comme la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une quantité unitaire de combustible exprimée en kg pour les combustibles solides et liquides, et en m^3 mesurés dans les conditions normales, c'est-à-dire sous pression atmosphérique et à 0 °C, pour les gaz.

Il existe deux expressions du pouvoir calorifique : le *pouvoir calorifique supérieur,* qui considère que tous les produits de la combustion sont à la température ambiante, et pour lequel l'eau est donc produite à l'état liquide ; et le *pouvoir calorifique inférieur,* dans lequel l'eau formée est à l'état gazeux. La différence entre les deux valeurs est due à la vaporisation de l'eau : H_2O liquide $\rightarrow$ H_2O vapeur qui consomme 10 800 cal/mole (chaleur d'évaporation). Ainsi, le pouvoir calorifique inférieur du méthane est de 8 500 kcal/m^3, et son pouvoir calorifique supérieur de 9 500 kcal/m^3. Évidemment, lorsque la combustion ne dégage pas d'eau, ce qui serait le cas, par exemple, de la combustion de l'oxyde de carbone, il n'existe qu'une seule valeur du pouvoir calorifique.

Le pouvoir calorifique est déterminé expérimentalement à l'aide de calorimètres (bombe calorimétrique de Mahler pour les combustibles solides et calorimètre de Junkers pour les gaz).

En dehors de leur pouvoir calorifique, qui doit être le plus élevé possible, les combustibles doivent posséder un certain nombre de propriétés, qui diffèrent selon qu'il s'agit de gaz, de liquides ou de solides. Ainsi, les combustibles gazeux doivent répondre à certaines spécifications relatives à leur composition et à leur température de rosée. Les fuels domestiques et lourds doivent être caractérisés par une certaine température d'inflammation (flash point), un point de trouble, une viscosité, etc. Les combustibles solides sont caractérisés par leur teneur en cendres, en matières volatiles, la taille de leurs particules, leur aptitude à être broyés, etc.

La demande croissante en énergie des dernières décennies a été satisfaite surtout par les combustibles fluides (pétrole et gaz) plutôt que par les combustibles solides.

Les réserves mondiales en charbon sont beaucoup plus importantes que les réserves en pétrole brut. On admet qu'au rythme de la consommation actuelle, les réserves actuellement connues de pétrole brut seraient épuisées vers 2100 ; par contre, au rythme actuel de la consommation en énergie, le charbon offre des réserves, très inégalement accessibles, pour quelques milliers d'années.

Combustibles solides

Le bois

La partie organique du bois est constituée d'environ 2/3 de *cellulose* $(C_6H_{10}O_5)_n$ et d'un peu moins de 1/3 de *lignine* à structure aromatique complexe. Le bois renferme en outre beaucoup d'*eau* puisqu'un bois stocké à l'air libre peut renfermer environ 15 % d'humidité.

La composition élémentaire de la partie organique est d'environ : C = 50 %, O_2 = 40 %, H = 6 % et N = 4 %.

Chimiquement, tous les bois sont équivalents, et leur comportement comme combustible ne dépend que de leur porosité et de leur teneur en eau. Leur pouvoir calorifique se situe entre 4 000 et 4 500 kcal/kg pour un bois bien sec. En dehors du fait qu'il laisse peu de cendres (3 % au maximum), le bois présente par rapport au charbon l'avantage de ne produire que des fumées pures, exemptes en particulier de soufre. Malgré ces qualités, l'importance industrielle du bois comme combustible est pratiquement

▶ *Page ci-contre, en haut,* le parc à charbon, *la* grande roue *et le* tamis *sont les éléments classiques de l'environnement d'une* centrale thermique *(ici, centrale thermique de Vaires-France). En bas, vue extérieure d'un four électrique utilisé pour la* production de coke *sidérurgique à partir des* houilles à courtes flammes.

nulle. Seule, sa distillation sèche en l'absence d'air, qui, pour 100 kg de bois, fournit environ 30 kg de charbon de bois, 25 kg de gaz ($CO + CO_2$), ainsi que des produits organiques liquides (acide acétique, acétone, méthanol), présente un intérêt (surtout pour le charbon de bois).

La tourbe

La tourbe est le produit primaire de la décomposition des arbustes et des plantes marécageuses; elle est très pauvre en composés combustibles; elle peut contenir jusqu'à 30 % de terreau, substance organique non décomposée, et jusqu'à 95 % d'eau d'imprégnation. La composition chimique et le pouvoir calorifique du produit déshydraté sont voisins de ceux du bois. Industriellement, la tourbe a peu de valeur, et on ne l'utilise que dans des régions comme le bassin de Moscou où la facilité de sa collecte compense ses faibles qualités de combustible.

Le lignite

C'est le produit de la décomposition de plantes initiée antérieurement à la tourbe. Il est composé de 65 à 75 % de carbone, environ 5 % d'hydrogène, le reste étant de l'oxygène. Les produits les plus récents (**lignite xyloïde**), avec un degré faible de décomposition, conservent encore l'aspect du bois et ont un pouvoir calorifique de 4 000 à 6 000 kcal/kg, alors que les produits plus anciens (**lignite picea**), compacts, de couleur noire, ressemblant beaucoup au charbon, ont un pouvoir calorifique de 5 000 à 7 000 kcal/kg. La teneur en cendres des lignites va de 5 à 15 et même 25 %. On utilise les lignites comme combustibles bon marché dans des installations spécialement prévues pour leur emploi.

La houille

La houille est un produit de décomposition plus avancée encore. Elle contient 75 à 90 % de carbone et 5 % environ d'hydrogène, le reste étant de l'oxygène. La composition et les caractéristiques de ce charbon fossile sont très variables; on distingue : la houille grasse, maigre, à longues flammes et à courtes flammes.

— La **houille grasse**, après distillation, produit un coke compact et résistant aux chocs.

— La **houille maigre** donne au contraire un coke friable.

— La **houille à longues flammes** renferme plus de 25 % en poids de substances volatiles (hydrocarbures et hydrogène obtenus par chauffage dans un creuset fermé).

— Les **houilles à courtes flammes** contiennent moins de 25 % en poids de substances volatiles.

— Il existe enfin les **houilles sèches**, riches en substances volatiles, et fournissant un résidu pulvérulent.

Les houilles à courtes flammes sont surtout utilisées pour la production du coke sidérurgique. Le pouvoir calorifique de la houille se situe entre 7 000 et 8 000 kcal/kg. La houille grasse à longues flammes est utilisée pour l'obtention par distillation du gaz d'éclairage.

L'anthracite

C'est un produit de décomposition complète du bois, renfermant environ 95 % de carbone, 2 à 3 % d'hydrogène, le reste étant de l'oxygène. Son pouvoir calorifique varie de 8 000 à 9 500 kcal/kg.

Le métaldéhyde

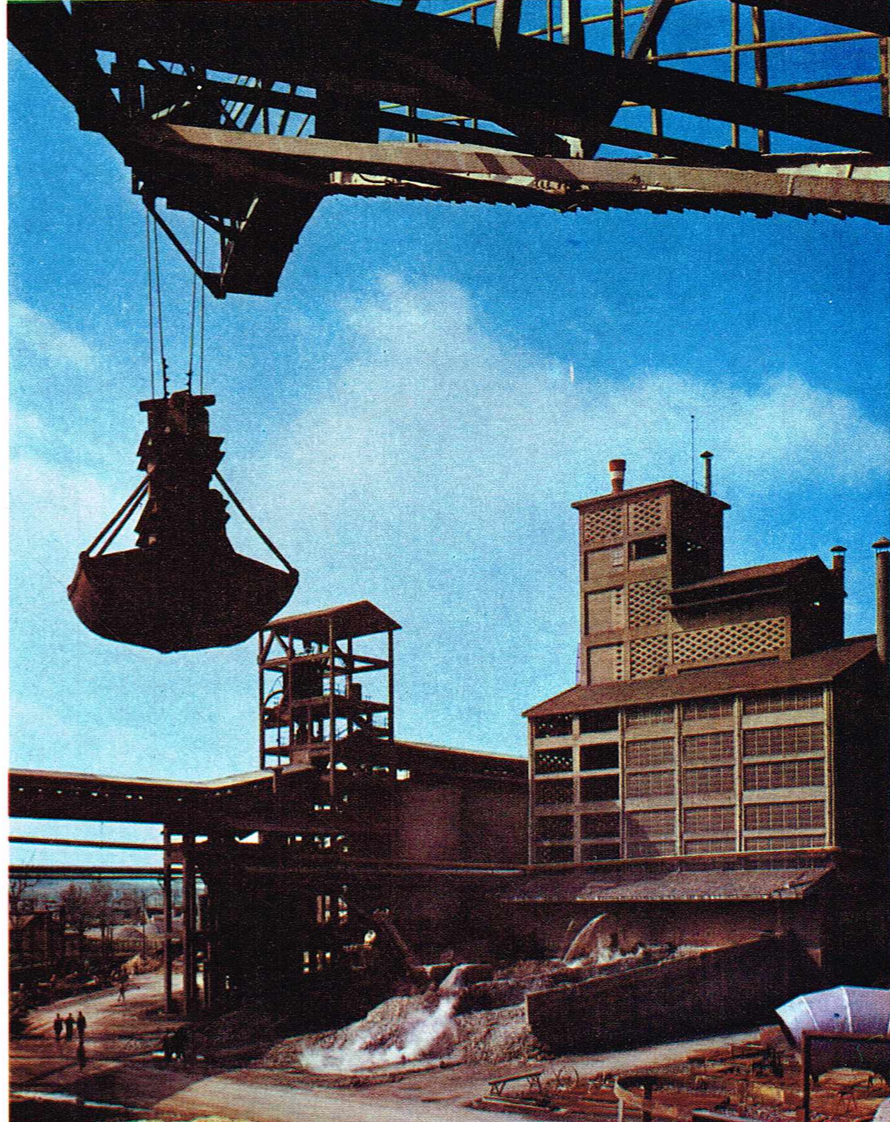
Plus communément appelé « méta », c'est un combustible solide très différent des précédents. C'est un polymère de synthèse obtenu en traitant, à basse température, l'acétaldéhyde CH_3—CHO par l'acide chlorhydrique. Sa formule brute est $(CH_3—CHO)_4$. C'est un solide, que l'on peut comprimer en pastilles. Plus agréable à manipuler que l'alcool grâce à sa forme solide en plaquettes, il a été supplanté par l'usage du butane en bouteilles pour des utilisations comme le camping.

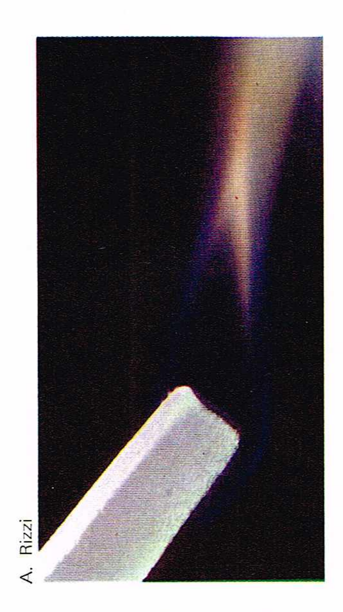
Combustibles liquides

Pétrole brut

Parmi les combustibles liquides, le plus important est à coup sûr le pétrole. D'après les théories actuellement admises, il proviendrait de la décomposition au cours des âges géologiques d'animaux marins microscopiques du type de l'actuel plancton, qui se seraient décomposés


Parimage


Montecatini-Edison



A. Rizzi

▲ *Le* **métaldéhyde** *ou « méta » est un polymère solide de l'acétaldéhyde, utilisé comme combustible.*

dans des conditions particulières de température et de pression, le produit liquide de cette décomposition ayant été retenu dans certaines formations géologiques appropriées. De même qu'actuellement la faune et la flore sont différentes d'un lieu à l'autre de notre planète, de même, aux ères où a commencé à se former le pétrole, les répartitions des espèces variaient grandement d'un point à l'autre de la planète. Il en résulte que, selon leur origine, les pétroles bruts ont des compositions très différentes. C'est ainsi que les bruts de Pennsylvanie renferment plus de 75 % de paraffines normales et ramifiées, certains bruts russes et les bruts vénézuéliens plus de 70 % de naphtènes (ou cyclanes), et qu'il existe des bruts qui sont plus paraffiniques que naphténiques, ou *vice versa,* ainsi que des bruts à haute teneur en aromatiques. Il n'existe pas dans les pétroles bruts d'autres hydrocarbures que les **paraffines,** les **naphtènes** et les **aromatiques.** Par contre, on y trouve (en quantités variables selon les origines) des composés organiques, de l'oxygène, de l'azote et du soufre. Ces derniers causent des problèmes de pollution lors de la combustion. On conçoit donc que la valeur d'un brut dépende de sa teneur en soufre, les procédés industriels d'élimination du soufre étant coûteux. La teneur en soufre des pétroles bruts peut aller de 0,05 à plus de 4 %. Les bruts très sulfureux de Safanya (Arabie Séoudite), du Koweit, de la zone neutre ou du Venezuela sont plus coûteux à traiter que les bruts algériens ou libyens. Cependant, ils ont un rendement supérieur en fuel lourd. En effet, le pétrole brut n'est pas utilisé directement comme combustible, mais il subit en raffinerie un certain nombre de traitements physiques et chimiques qui visent à en extraire des combustibles liquides et gazeux, mais aussi des carburants, des huiles de graissage, des cires paraffiniques, des bitumes, du coke, etc.

Après son extraction du sol par des forages terrestres ou sous-marins, le pétrole brut arrive dans la raffinerie où il est débarrassé de l'eau salée qu'il contient. Cette opération se fait par décantation et par traitement électrostatique. Puis il est soumis à une distillation à la pression atmosphérique qui sépare en tête de colonne les gaz de raffinerie ayant 1 à 4 atomes de carbone et une essence distillant jusqu'à 180 °C, puis le kérosène distillant entre 180 et 240 °C, un gas-oil léger (240 à 320 °C), un gas-oil lourd (320 à 365 °C); il reste en fond de colonne un résidu lourd appelé résidu atmosphérique qui, ne pouvant plus être distillé à la pression atmosphérique sans être décomposé, est envoyé dans une colonne de distillation sous vide.

La *coupe essence + gaz* est envoyée dans une installation appelée « gas plant » où elle est fractionnée en fuel-gas, propane et butane, et en essences légère et lourde. L'essence lourde est ensuite traitée dans l'unité de reforming catalytique.

Le *kérosène,* après traitement catalytique de désulfuration, sert à la préparation des carburéacteurs (carburants pour propulseurs à réaction); c'est l'ancien pétrole lampant, que l'on utilisait autrefois pour l'éclairage.

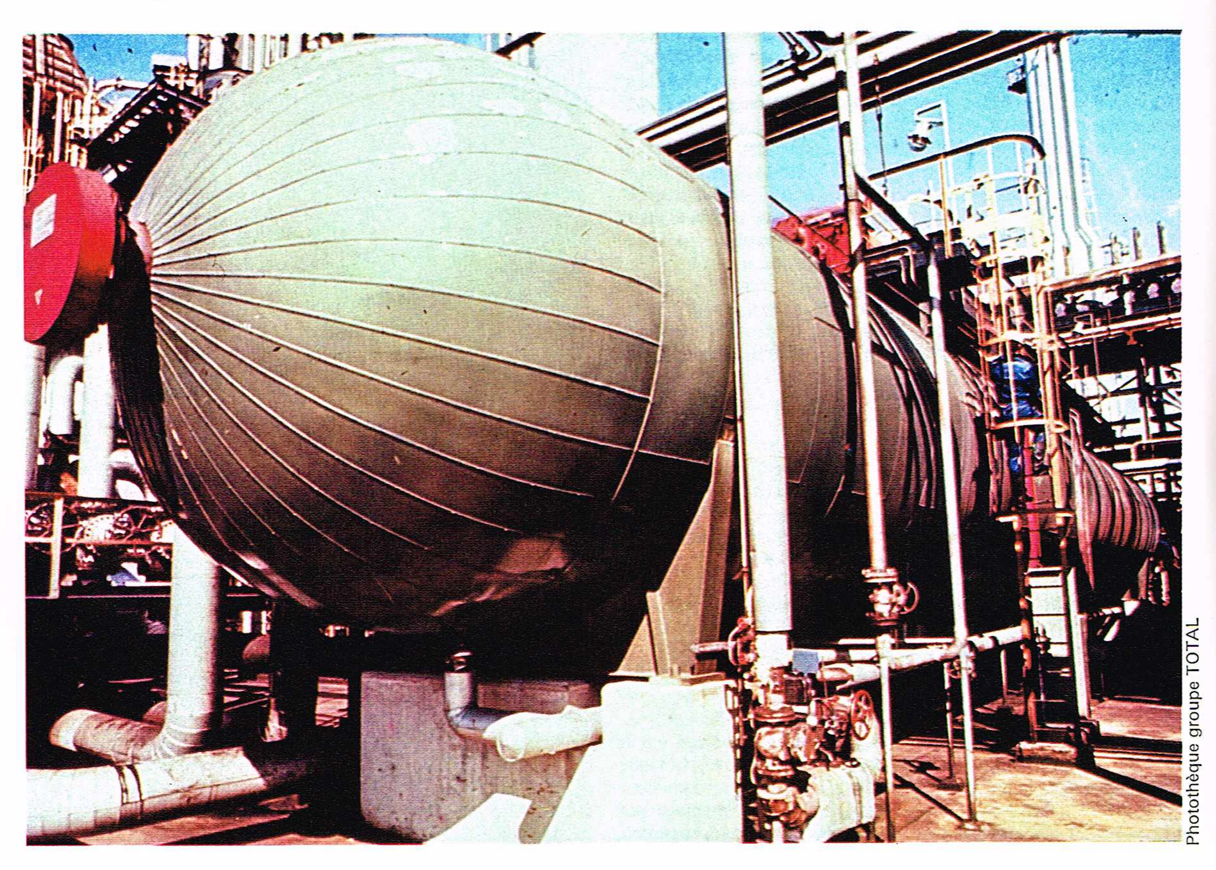
Les *coupes gas-oil léger* et *lourd* doivent aussi être désulfurées et permettent, par mélange, de préparer le gas-oil moteur, le fuel-oil domestique et d'autres fuels lourds à usages industriels.

Dans la distillation sous vide, le *résidu de la distillation atmosphérique* est à nouveau fractionné en coupes qui serviront à préparer des gas-oils et des fuels ou à fabriquer des huiles lubrifiantes, ou à constituer une charge pour l'opération de cracking catalytique producteur d'essence. Enfin, l'ultime résidu est utilisé pour les bitumes.

Selon l'origine du pétrole brut traité, la distillation peut fournir des quantités variables d'essence, de kérosène, de gas-oil, etc. Par ailleurs, mis à part le soufre qu'il faut éliminer, les différents combustibles liquides que l'on tire de la distillation du pétrole doivent subir des traitements divers pour répondre aux usages auxquels ils sont destinés.

Pour réduire la quantité de fractions lourdes et augmenter en même temps la quantité d'essences, on procède au *cracking.* Cette opération consiste, sous l'influence de la chaleur seule *(cracking thermique)* ou en présence de catalyseurs *(cracking catalytique),* à scinder les grosses molécules en molécules de plus faible masse moléculaire, donc à produire des essences et aussi des gaz, à partir de fractions lourdes. Dans le cracking, il se forme des hydrocarbures oléfiniques qui n'existent pas dans le brut, et, par ailleurs, les paraffines issues du cracking catalytique ont une structure ramifiée. Cela contribue à donner à l'essence formée une excellente résistance à la détonation, c'est-à-dire un bon indice d'octane.

Un autre procédé de raffinage permet d'améliorer la qualité des essences; c'est le *reforming,* dans lequel les hydrocarbures paraffiniques et naphténiques sont transformés en hydrocarbures aromatiques dont l'indice d'octane est excellent.



Photothèque groupe TOTAL

▶ *Après son extraction du sol, le pétrole brut arrive dans la raffinerie, où il est débarrassé de l'eau salée qu'il contient; ici, un* **dessaleur.**



◀ *Unité de synthèse du* **méthanol.**

C. Bazin - Ugine Kuhlmann

Hydrocarbures de synthèse

Dans le chapitre des combustibles liquides, il faut mentionner le *procédé Bergius* d'hydrogénation du charbon. Il consiste à soumettre du charbon finement dispersé dans une huile lourde à l'action de l'hydrogène à 450 °C sous une pression de 300 atmosphères et en présence d'un catalyseur. La dispersion obtenue est ensuite soumise à la distillation, et l'on obtient de l'essence légère, une huile intermédiaire et une huile lourde, ces dernières fractions pouvant être réhydrogénées et transformées en fractions plus légères, ou encore utilisées comme milieu de suspension du charbon. Ce procédé est actuellement abandonné.

Une autre méthode mise au point par les Allemands au cours de la dernière guerre est la *synthèse de Fischer-Tropsch*. Elle consiste à faire réagir à 200 °C et à la pression atmosphérique un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié. On obtient un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques, qui, fractionné et raffiné, peut fournir une essence analogue à celle qui dérive du pétrole brut. Ce procédé est actuellement très peu utilisé dans le monde; une unité fonctionne en Afrique du Sud à Sasolburg.

Alcool et benzène

Parmi les combustibles liquides, il faut signaler le **méthanol**, CH_3OH, et l'**éthanol**, C_2H_5OH, qui brûlent suivant les réactions :

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$
$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Ils ont un pouvoir calorifique qui n'est pas très élevé, mais on les a utilisés cependant pendant un temps (surtout l'alcool éthylique) comme carburants, ainsi qu'en mélange avec l'essence pour les carburants de compétition. Actuellement, la facilité relative d'obtention du méthanol à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène et le coût sans cesse croissant du pétrole brut posent à nouveau le problème de l'intérêt de l'incorporation d'une certaine quantité (10 à 15 %) de méthanol dans l'essence, mais cette quantité ne devrait pas dépasser le pourcentage indiqué ci-dessus en raison des risques de démixtion (séparation sous l'influence de petites quantités d'eau du mélange essence-méthanol en deux phases non miscibles).

Le **benzène** (C_6H_6) est aussi un bon combustible; il brûle selon la réaction :

$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

Le benzène commercial contient une certaine quantité d'homologues supérieurs. Il a été utilisé comme carburant en Allemagne, soit seul, soit mélangé avec de l'essence.

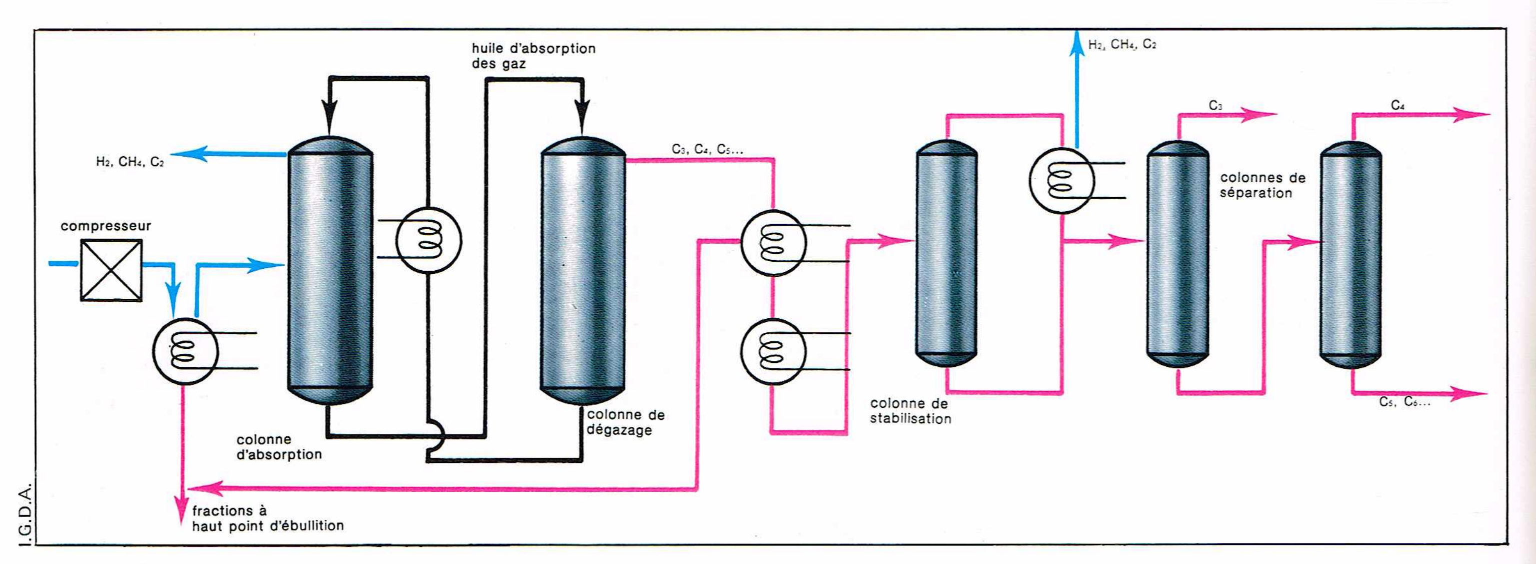
Il n'est plus utilisé actuellement comme combustible, car son faible rapport H/C le fait brûler avec une flamme fuligineuse, et sa manipulation est dangereuse pour la santé (benzolisme).

Combustibles gazeux

On distingue les combustibles gazeux naturels (gaz naturels, gaz associés aux gisements de pétrole) des combustibles gazeux synthétiques, que l'on obtient le plus souvent à partir du charbon. L'avantage des combustibles gazeux est leur facilité de transport par gazoducs ou sous forme de « bouteilles » de gaz comprimé. Un autre avantage des gaz sur les liquides est que leur flamme est plus lumineuse et aussi plus calorifique.

Le gaz naturel

Dans les gisements de pétrole, le gaz qui accompagne le pétrole liquide dans une roche magasin occupe la partie supérieure de la cavité; il arrive aussi que le gaz naturel



▲ ***Schéma des installations pour la séparation des gaz de raffinerie (les symboles C_2, C_3, C_4, etc., ont été utilisés pour indiquer, plus simplement, les hydrocarbures, respectivement, à 2, 3, 4, etc., atomes de carbone dans la molécule).***

soit seul, parfois accompagné de gouttelettes de pétrole dispersées : il s'agit alors d'un gisement de gaz.

Le gaz naturel est constitué essentiellement de **méthane** en proportions variables selon les gisements. Ainsi, le gaz de Lacq renferme 69 % de méthane, celui de Meillon-Saint-Faust 78 %, celui de Hassi R'Mel (Algérie) 83,5 %, et celui de Groningue (Pays-Bas) 81 %. Il renferme aussi de l'**éthane,** du **propane** et du **butane,** de l'**azote,** du **gaz carbonique** et parfois de l'**hydrogène sulfuré.** Cette teneur en hydrogène sulfuré peut être importante ; c'est le cas du gaz de Lacq qui en renferme 15 %, et de celui de Saint-Faust (6 %). Après épuration, les gaz naturels livrés à la consommation renferment 81 à 97 % de méthane.

Le pouvoir calorifique du gaz naturel est excellent. Ainsi, le pouvoir calorifique des gaz naturels distribués en France est de 9,6 thermies/m^3 pour le gaz d'Aquitaine, 10,6 th/m^3 pour le gaz de Hassi R'Mel et 8,4 th/m^3 pour le gaz de Groningue. Le gaz naturel présente sur le gaz manufacturé obtenu à partir de la houille ou du pétrole l'avantage d'un pouvoir calorifique deux fois plus grand (le pouvoir calorifique du gaz manufacturé est de 4,5 th/m^3). De plus, le gaz naturel n'est pas toxique, puisqu'il ne contient pas d'oxyde de carbone ; il est inodore, et, pour en détecter les fuites qui pourraient provoquer des explosions, on l'odorise avec des traces de mercaptan.

Le gaz naturel est distribué par un réseau de gazoducs qui permet d'alimenter les grands centres pour les besoins industriels et ménagers.

Les gaz de pétroles liquéfiés ou G. P. L. (L. P. G. en anglais)

Ce sont essentiellement le propane et le butane. On connaît les bouteilles de butane qui, depuis 1932, en France, permettent d'utiliser du gaz en des lieux où le gaz de ville (ou le gaz naturel) n'est pas distribué. Il existe aussi le propane. Ces deux gaz ont un très fort pouvoir calorifique (butane : 30 th/m^3 ; propane : 23 th/m^3). Ils sont livrés en bouteilles mais aussi en réservoirs plus importants, évitant la batterie de bouteilles. On livre en outre comme combustible gazeux un mélange d'air et de propane appelé air propané. Le propane et le butane sont extraits par distillation des gaz de raffinerie.

Les combustibles gazeux de synthèse sont obtenus à partir de combustibles solides ou liquides, par décomposition thermique, par réaction avec la vapeur d'eau à haute température ou par oxydation partielle.

Les gaz provenant de la gazéification de la houille

Selon le moyen de gazéification choisi, on peut obtenir un gaz pauvre, ou gaz de générateur, du gaz à l'eau, du gaz de synthèse, ou un gaz riche.

Le *gaz pauvre* est obtenu par gazéification au moyen d'air, ou d'air et de vapeur d'eau.

Le *gaz à l'eau* est obtenu par action de la vapeur d'eau sur le charbon. Cette réaction peut se faire de deux façons :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 30\,000 \text{ cal,} \qquad (1)$$

qui a lieu à 900 °C ;

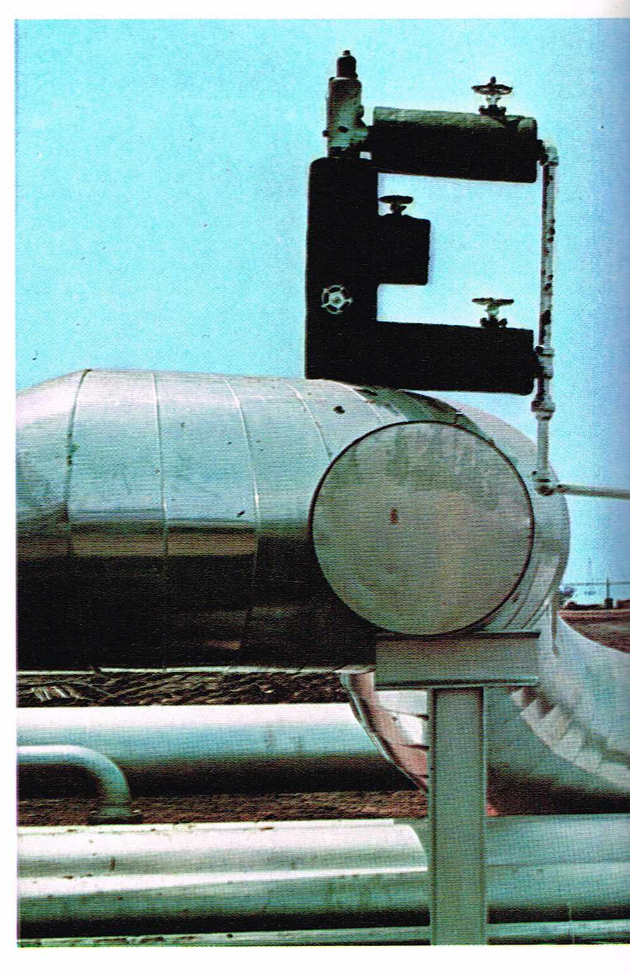
$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 - 20\,000 \text{ cal,} \qquad (2)$$

qui a lieu à 600 °C.

En pratique, à une température intermédiaire, les quatre espèces gazeuses présentes peuvent encore réagir selon :

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 12\,000 \text{ cal} \qquad (3)$$

La réaction (1) est la plus intéressante du point de vue de la production d'un gaz combustible ; par ailleurs, la réaction (2) qui se produit à trop basse température est difficile à régler. En fait, le procédé consiste à faire brûler le carbone pendant un certain temps, à interrompre l'arrivée d'air et à envoyer de la vapeur d'eau qui réagit selon (1) jusqu'à ce que, la température diminuant trop et laissant apparaître la réaction (2), on envoie à nouveau de l'air, en coupant l'arrivée de vapeur, et ainsi de suite. On opère la réaction de combustion avec un défaut d'air pour faire le plus possible de monoxyde de carbone. Le gaz à l'eau ainsi produit est impur ; il renferme de l'oxygène, de l'azote et du gaz carbonique. Son pouvoir calorifique est faible et d'environ 3 000 kcal/m^3. Le gaz à l'eau que l'on



▶ ***Le gaz naturel est distribué par un réseau de gazoducs ; ici, installations au Venezuela (lac de Maracaibo).***

obtient en favorisant principalement la réaction (2), n'a pas d'intérêt comme combustible mais présente un intérêt pour la production d'hydrogène après élimination du CO_2 dans des solutions aqueuses alcalines.

Le gaz à l'eau est le mélange de départ de différentes synthèses après modification du rapport des quantités de ses constituants et une purification appropriée. C'est alors le *gaz de synthèse*.

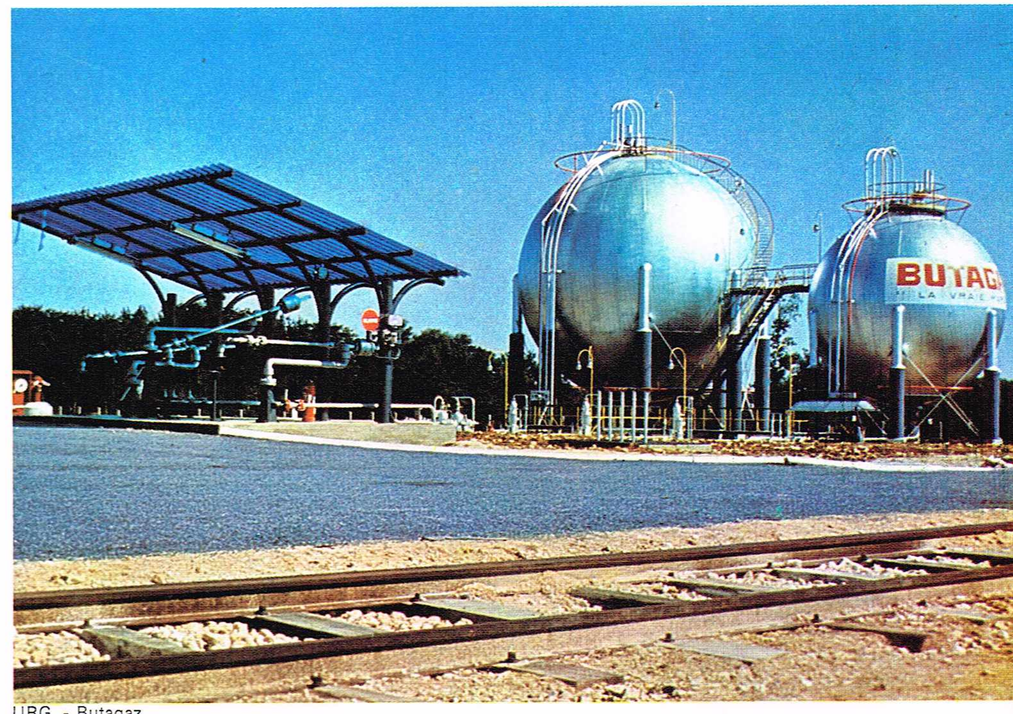
On peut aussi produire des *gaz riches* à haut pouvoir calorifique utilisés comme gaz de ville, par exemple en opérant la gazéification sous pression, et ensuite la méthanation ou la carburation du mélange. La gazéification sous pression diminue fortement les quantités de CO et H_2 formées au profit des quantités de CH_4, CO_2, et H_2O. Comme il est aisé d'éliminer la vapeur d'eau par condensation et le CO_2 par absorption, on obtient un gaz à fort pouvoir calorifique.

Le gaz naturel de substitution (S. N. G. en anglais)

Il s'agit de fabriquer à partir de charbon ou d'hydrocarbures pétroliers (L. P. G., naphta, pétrole brut éventuellement) un gaz à haut pouvoir calorifique, essentiellement formé de méthane et substituable au gaz naturel. Le rapport atomique H/C étant de 4/1 dans le méthane, d'environ 2/1 dans les hydrocarbures liquides et de moins de 1 dans le charbon, on doit, pour réaliser la transformation envisagée, soit éliminer l'excès de carbone, soit ajouter de l'hydrogène dans le procédé que l'on adoptera.

Pour éliminer le carbone en excès, on le fait réagir sur de la vapeur d'eau. Une partie réagit en donnant du CO_2 que l'on peut facilement éliminer, et le carbone restant réagit avec l'hydrogène pour donner du méthane. Cette solution est utilisée dans le cas des naphtas ou des L. P. G. Le naphta vaporisé est désulfuré, on y introduit de la vapeur, et le mélange passe dans une série de réacteurs où il se convertit en méthane et en CO_2. L'autre possibilité, c'est-à-dire l'addition d'hydrogène, est mise à profit dans la gazéification des hydrocarbures plus lourds et du charbon.

On peut enfin gazéifier le charbon en présence d'oxygène et procéder à la méthanation du CO et de l'hydrogène formés.



URG - Butagaz

▲ ***Sphères de stockage de* butane *et station d'emplissage pour le transport en vrac.***

L'hydrogène

C'est un combustible gazeux qui peut, dans l'avenir, trouver de nombreuses applications. Actuellement, c'est un sous-produit de la fabrication du coke, du steam-cracking, mais surtout du reforming catalytique. On peut envisager de le produire par électrolyse de l'eau, à condition que l'énergie électrique d'origine nucléaire permette de rendre cette opération économique dans l'avenir.


G. de Steinheil - Rapho



Olympia

▲ *Dans certaines compétitions automobiles internationales, on a utilisé et l'on utilise encore dans des pays autres que la France des* **carburants spéciaux.**

LES CARBURANTS

Les *carburants* sont des combustibles qui, en se combinant à un comburant approprié (le plus souvent l'oxygène), fournissent l'énergie nécessaire au fonctionnement d'un moteur (moteur à explosion ou moteur Diesel).

Le carburant devient un *propergol* si le comburant n'est plus l'oxygène atmosphérique mais un composé chimique emporté dans le véhicule. Dans ce cas, l'énergie mécanique est produite par la poussée des gaz de combustion éjectés à forte vitesse.

Dans les carburants, comme dans les combustibles en général, l'oxydation conduit à des molécules très simples et moins riches en contenu énergétique que le produit de départ, la différence d'énergie étant libérée pendant le processus.

Le carbone est oxydé en CO_2 (ou en CO si l'oxygène est utilisé en quantité insuffisante), l'hydrogène est oxydé en eau, l'azote reste généralement à l'état d'azote élémentaire et fournit peu d'oxydes d'azote NO, NO_2, ..., le soufre est transformé en SO_2.

Par exemple, les réactions de combustion de l'iso-octane et de l'alcool éthylique s'écrivent comme suit :

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$
$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Ce qui permet de faire la distinction entre les combustibles et les carburants, c'est la modalité physique de la combustion et l'utilisation que l'on fait de l'énergie fournie par la réaction chimique d'oxydation. Certains auteurs restreignent le terme de carburant à des combustibles utilisés pour le fonctionnement des moteurs à combustion interne à étincelles, ce qui réduit les carburants à l'essence automobile et aux gaz liquéfiés. Les Anglo-Saxons ne font pas la distinction et désignent par le même mot « fuel » ce que nous appelons combustibles et carburants.

L'essence

L'essence pour automobiles telle qu'elle est vendue par les pompistes est un mélange d'hydrocarbures et d'additifs divers. Les hydrocarbures que l'on trouve dans l'essence ne sont pas uniquement ceux que l'on trouve dans la fraction de distillation du pétrole brut, mais aussi des hydrocarbures résultant de procédés de raffinage comme le cracking et le reforming ainsi que de la polymérisation, l'isomérisation, l'alkylation, etc. Les exigences des moteurs actuels ne permettent pas, en effet, d'utiliser une essence de distillation directe du brut.

Les essences doivent posséder un certain nombre de caractéristiques, dont les plus importantes sont les suivantes : la masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur, la teneur maximale en soufre, la teneur en gommes ou en hydrocarbures susceptibles d'en former, l'indice d'octane, la teneur en plomb et en additifs divers.

— La *masse volumique* de l'essence a évidemment une grande importance sur le fonctionnement du carburateur, donc sur la richesse du mélange. Si la masse volumique de l'essence variait avec les livraisons, il serait nécessaire d'agir sans cesse sur le poids du flotteur des carburateurs à niveau constant et sur le diamètre du gicleur principal. En France, la législation impose une valeur maximale à la masse volumique qui est pour les essences ordinaires de 0,765 kg/l et pour les supercarburants de 0,770 kg/l à 15 °C.

— Les caractéristiques des essences en ce qui concerne leur *volatilité* sont la *courbe de distillation* et la *pression de vapeur*.

Pour obtenir une combustion correcte, le mélange doit, au moment où jaillit l'étincelle, avoir une composition convenable. Or, à froid, la vaporisation de l'essence est incomplète, et seules les fractions les plus légères parviennent dans la chambre de combustion; pour remédier aux inconvénients des départs à froid, des dispositifs dits *starters* permettent d'injecter plus d'essence que le taux introduit en fonctionnement normal. De plus, on sait que l'on trouve dans le commerce des bombes permettant d'introduire, pour faciliter les démarrages par temps froids, un composé combustible très volatil et facilement inflammable. L'essence doit donc avoir des constituants légers, mais le fonctionnement à température élevée impose au contraire une limite supérieure à la volatilité des fractions légères. Un phénomène qui oblige dans une certaine mesure à limiter la volatilité de l'essence est le givrage du carburateur. Lorsque le moteur tourne au ralenti, le refroidissement dû à la vaporisation des hydrocarbures légers peut provoquer la formation de cristaux de glace à partir de l'eau présente dans l'air aspiré par le moteur. On peut remédier à cet inconvénient soit en diminuant la volatilité de l'essence, soit en y ajoutant des antigivres.

Le fonctionnement d'un moteur à température ambiante élevée exige de l'essence de nouvelles qualités pour éviter deux types d'incidents : la formation de tampon de vapeur et la percolation à l'arrêt ou au ralenti.

Le tampon de vapeur ou « vapor lock » est dû à la formation de bulles de gaz dans les canalisations amenant l'essence, ces bulles gazeuses ayant pour effet de réduire le débit d'essence. Les caractéristiques de volatilité du carburant sont évidemment importantes dans l'apparition de cet incident qui peut aller jusqu'à l'arrêt du moteur.

La percolation se produit par temps chaud après un arrêt. Le carburateur, qui n'est plus refroidi, voit sa température s'élever au-dessus de sa température normale de fonctionnement. Une partie de l'essence contenue dans la cuve se trouve vaporisée et se répand dans la tubulure d'admission du moteur. On a alors trop d'essence dans la tubulure d'admission et pas assez de carburant dans la cuve du carburateur à niveau constant. Le démarrage du moteur devient dans ces conditions très difficile.

Les fractions lourdes des essences doivent aussi être prises en considération pour la consommation, l'encrassement du moteur essentiellement dû aux fractions lourdes, la dilution de l'huile de graissage du moteur, etc.

Ainsi, une essence est véritablement caractérisée par une courbe de distillation, et, par exemple, pour un supercarburant ou une essence ordinaire, les spécifications sont les suivantes : 10 % en volume doivent distiller au plus à 70 °C, 50 % au plus à 140 °C, 95 % au plus à 195 °C, et le point final doit être inférieur ou égal à 205 °C. De plus, la pression de vapeur des fractions légères mesurée à 37,8 °C (pression de vapeur Reid, qui se mesure en présence d'air et non dans le vide) doit avoir une valeur déterminée : $\leqslant$ 0,8 bar en hiver et $\leqslant$ 0,65 bar en été.

Par ailleurs, les essences doivent avoir des caractéristiques qui assurent une bonne carburation et qui évitent les phénomènes de cliquetis, de préallumage, de grondement (rumble), etc.

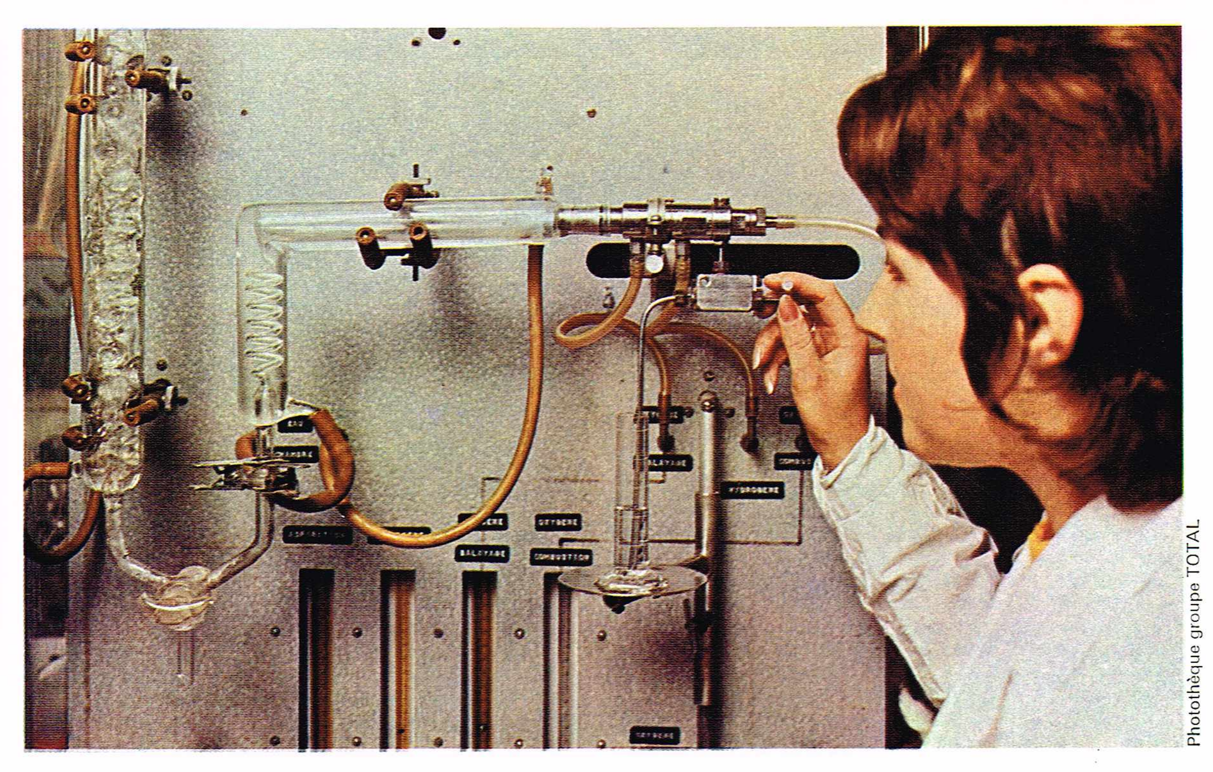
Ces caractéristiques peuvent être atteintes soit en jouant sur la composition chimique de l'essence, soit en utilisant des additifs appropriés.

Les qualités antidétonantes d'une essence sont caractérisées par l'indice d'octane. L'*indice d'octane* d'un carburant est, par définition, le nombre entier le plus proche possible du pourcentage en volume d'iso-octane dans le mélange iso-octane-heptane normal, dont les caractéristiques antidétonantes sont équivalentes à celles du carburant étudié, lorsqu'on les compare suivant les méthodes standards. Ces méthodes standards correspondent à des conditions de fonctionnement bien déterminées sur un moteur C. F. R.

L'iso-octane ou triméthyl-2,2,4 pentane a par définition un indice d'octane de 100, et l'heptane normal un indice d'octane égal à 0. Lorsque les qualités antidétonantes du produit à étudier sont supérieures à celles de l'iso-octane, on utilise une échelle prolongée dans laquelle le carburant de référence est l'iso-octane additionné de plomb tétraéthyle.

On peut encore augmenter l'indice d'octane d'un carburant en lui ajoutant des additifs antidétonants. Bon nombre de produits améliorent, lorsqu'on les ajoute à l'essence, l'indice d'octane de celle-ci. On ne citera ici que l'*aniline*, la *monométhylaniline*, l'*éther isopropylique*, etc. Mais ces produits présentent des inconvénients divers (prix de revient trop élevé, insolubilité à froid, nécessité de les utiliser en concentration élevée, etc.).

Les composés organo-métalliques et plus particulièrement ceux du fer et du plomb sont les plus efficaces. Le *fer pentacarbonyle* a été utilisé en Allemagne pendant la dernière guerre, mais les plus utilisés, pour ne pas dire les seuls antidétonants utilisés actuellement, sont le *plomb tétraéthyle*, ainsi que le *plomb tétraméthyle*. Lors de la combustion, l'alkyl plomb règle la concentration en peroxydes dans le mélange et brûle lui-même en donnant des oxydes de plomb insolubles et qui seraient nuisibles au bon fonctionnement du moteur. On ajoute donc au



Photothèque groupe TOTAL

◀ *Appareil* **Wickbold** *de mesure de la* **teneur en soufre** *des essences.*



Photothèque groupe TOTAL

▲ ***Les spécifications des carburants pour l'aviation sont sévères; ici, ravitaillement sur l'aéroport d'Orly.***

plomb tétraéthyle et tétraméthyle un produit d'entraînement de ces oxydes qui est un mélange de *dibromure* et de *dichlorure d'éthylène*. On ne connaît pas de produit similaire solubilisant les oxydes de fer et qui aurait pu permettre de continuer à utiliser le fer pentacarbonyle comme antidétonant. L'emploi du plomb présentant des inconvénients malgré les précautions prises, on a limité en France sa teneur à 0,64 gramme par litre d'essence (ordinaire ou super).

Les essences doivent présenter d'autres caractéristiques :

— la *stabilité :* un carburant ne doit pas, au stockage, donner lieu à la formation de gommes résultant de la polymérisation sous l'influence de l'oxygène de l'air de certaines oléfines instables ; on combat cette tendance en ajoutant à l'essence des antioxydants ;

— la *teneur en soufre :* elle doit être aussi basse que possible pour des raisons de pollution ;

— la *couleur :* elle est imposée par l'administration (on colore le carburant ordinaire en rouge pour éviter les fraudes qui consisteraient à le commercialiser comme du super) ;

— l'*odeur :* elle ne doit pas être trop désagréable ;

— les *additifs divers :* certains additifs ajoutés aux essences par la société qui commercialise les carburants ont pour effet d'éviter l'oxydation, de désactiver les métaux qui catalysent la formation de gommes, d'éviter la corrosion et l'usure, d'éviter la formation de dépôts carbonés (additifs détergents), de glace (additifs antigivre), de lubrifiants de hauts de cylindres, etc.

Les essences, en raison de l'augmentation sans cesse en progrès du nombre des véhicules, principalement dans les zones urbaines, posent des problèmes de pollution atmosphérique. Une essence, étant essentiellement constituée d'hydrocarbures, ne devrait, théoriquement, lors de sa combustion produire que de l'anhydride carbonique (CO_2) et de l'eau. En fait, comme, pour des raisons de rendement, les moteurs actuels fonctionnent avec des mélanges riches (c'est-à-dire présentant un excès d'hydrocarbure par rapport à l'oxygène), il se forme aussi de l'oxyde de carbone. De plus, il passe dans le tuyau d'échappement des hydrocarbures imbrûlés dus à une mauvaise combustion et à l'inévitable couche limite qui, au voisinage de la paroi du cylindre, ne subit pas de combustion. En outre, l'azote de l'air peut, à la faveur des températures élevées qui règnent dans le moteur, se combiner à l'oxygène. Il se forme de l'oxyde nitrique NO qui, rejeté à l'atmosphère, se transforme en bioxyde NO_2 (et en acides nitreux et nitrique). Enfin, les particules d'oxyde de plomb résultant de la combustion du plomb tétraéthyle et du plomb tétraméthyle constituent d'autres polluants. En dehors des produits de la combustion, les essences peuvent être polluantes par les vapeurs qu'elles émettent par le réservoir, le carburateur, etc.

Un certain nombre de réglementations ont été mises en vigueur au cours des dernières années pour limiter la pollution de l'air par les essences ; ainsi, aucun véhicule ne doit émettre dans l'atmosphère de gaz de carter, et les émissions de gaz d'échappement sont contrôlées ; seules

les évaporations au niveau du réservoir et du carburateur ne sont pas réglementées.

En outre, des dispositifs appelés « pots catalytiques », dont l'emploi généralisé est à l'étude, peuvent être disposés sur le circuit d'échappement pour purifier les gaz (transformation du CO en CO_2, combustion des hydrocarbures imbrûlés, etc.). On cherche enfin à produire des essences sans plomb tétraéthyle dont l'indice d'octane resterait au niveau actuel.

Les combustibles pour moteurs Diesel

Les combustibles utilisés dans les moteurs à allumage par compression doivent présenter des caractéristiques très différentes des carburants pour moteur à explosion par étincelle.

Parmi les combustibles utilisés en France, le gas-oil moteur est utilisé pour l'alimentation des moteurs Diesel rapides, et les fuel-oils provenant des raffineries sont destinés à l'alimentation des très gros moteurs Diesel.

Comme pour les essences, les combustibles Diesel doivent avoir un certain nombre de spécifications.

— La *masse volumique* doit, pour les gas-oils, être comprise entre 0,810 et 0,890 kg/l à 15 °C.

— La *volatilité* et plus généralement la courbe de distillation sont aussi très importantes, la volatilité jouant en effet un rôle important dans la formation du brouillard, dans la chambre de combustion du moteur au moment de l'inflammation.

— La *viscosité* doit avoir aussi une valeur déterminée pour la facilité de pompage dans le réservoir et pour la pulvérisation des jets de combustible.

— La *teneur en soufre* doit être basse (0,7 % au maximum pour le gas-oil) et nécessite une opération de désulfuration.

— Le *point d'écoulement* doit être bas (— 12 °C en hiver et — 7 °C en été) pour éviter le colmatage des filtres par les cristaux de paraffines qui se forment par temps froid.

— Mais la caractéristique principale d'un combustible Diesel est son *indice de cétane*. Il mesure son aptitude à s'enflammer dans la chambre de combustion du moteur à compression. Il s'agit, comme pour l'indice d'octane, de comparer sur un moteur C. F. R. Diesel normalisé le comportement du gas-oil avec des mélanges de référence de cétane (n hexadécane) correspondant à l'indice 100 et d'α méthylnaphtalène correspondant au niveau 0. Ainsi, les hydrocarbures paraffiniques linéaires ont un excellent indice de cétane, alors que leur indice d'octane est très faible. Cela n'est pas surprenant puisque, dans les moteurs Diesel, le combustible doit s'enflammer rapidement après pulvérisation dans la chambre de combustion, alors que, dans les moteurs à étincelles, la combustion dans le cylindre doit être progressive.

Bien d'autres caractéristiques du combustible Diesel sont à prendre en considération : l'indice *diesel* qui caractérise le gas-oil par sa densité et son point d'aniline (température de miscibilité d'un mélange d'aniline et de combustible à volumes égaux), la *teneur en cendres*, le *résidu de carbone*, le *point éclair* (température d'inflammation du produit), l'*indice d'acide*, etc. Bon nombre d'additifs permettent d'améliorer ces qualités.

Les carburéacteurs

Le développement de l'aviation à réaction qui utilise encore comme moyen de propulsion des turbines à gaz (turbopropulseurs, turboréacteurs, statoréacteurs), a donné une importance très grande à la coupe C_{10}-C_{14} de distillation du pétrole brut. Cette coupe, autrefois commercialisée sous le nom de pétrole lampant, est le **kérosène**. Les deux carburéacteurs employés en France sont le **TR 0** qui correspond à une coupe kérosène distillant entre 165 et 240 °C, et que l'on utilise dans l'aviation commerciale, et le **TR 4**, distillant de 70 à 240 °C, et qui est réservé à l'aviation militaire.

L'utilisation à haute altitude de ces carburants impose des spécifications extrêmement rigoureuses.

— Ainsi, plus que dans les autres carburants, la *densité* a une importance particulière. On a intérêt à utiliser un carburéacteur de densité la plus élevée possible pour transporter le maximum d'énergie dans un volume donné et augmenter ainsi le rayon d'action de l'avion.

— La teneur en aromatiques doit être inférieure à 15 % (en volume) pour limiter la formation de dépôts de carbone. La tendance à former des dépôts de carbone est indiquée par le *point de fumée* qui doit être le plus élevé possible.

— Le *point de congélation* doit être tel qu'aux températures qui règnent aux altitudes élevées, il n'apparaisse pas de trouble dans le carburant ou de cristaux susceptibles d'obstruer les canalisations. Ce point de congélation est fixé à — 40 °C pour le TR 0 et — 60 °C pour le TR 4.

— La *teneur en eau*, bien que faible dans les hydrocarbures, n'est pas négligeable et peut aussi, à haute altitude, être cause d'obstruction de canalisations; cette teneur doit donc être très faible.

— Un autre facteur important dans les carburéacteurs est la *stabilité thermique*. En effet, aux vitesses supersoniques, la température atteinte par les superstructures peut être très élevée; c'est ainsi qu'à Mach 3,5 elle peut atteindre 350 °C. Dans ces conditions, les hydrocarbures les moins stables thermiquement peuvent subir une décomposition. Du reste, un des problèmes posés par les vols supersoniques envisagés pour l'avenir consiste à trouver un combustible thermiquement plus stable. L'hydrogène est l'un de ceux que l'on envisage.

Il faut évidemment ajouter à ces quelques problèmes spécifiques des carburéacteurs ceux, plus généraux, de la pollution par le soufre, de la corrosion, etc.

Les carburants pour moteurs à deux temps

Dans la quasi-totalité des moteurs à deux temps, le graissage se fait grâce à de l'huile mélangée à l'essence dans la proportion de 2 à 6 % en volume. Alors que le mélange est homogène lorsqu'il est dans le réservoir, on doit assister dans le moteur à une séparation de l'huile qui doit former sur les parois une pellicule apte à assurer la lubrification piston-cylindre, bielles et vilebrequin. Les caractéristiques de volatilité de l'essence sont donc importantes pour qu'au contact des pièces chaudes du carter, l'essence puisse se volatiliser, mais que le plus faible pourcentage possible d'huile se volatilise.

En revanche, contrairement aux moteurs à quatre temps, l'exigence en indice d'octane des carburants pour moteurs deux-temps est très faible. Des essences à indice d'octane voisin de 60 seraient suffisantes, d'autant plus que le plomb a une influence importante sur la formation de dépôts dans le pot d'échappement.

Les essences d'aviation

Les essences pour avions utilisant des moteurs à piston ne sont pas dans le principe différentes des essences automobiles, mais leurs spécifications, pour des raisons de sécurité, sont encore plus sévères que celles des essences auto.

On classe ces essences d'après leur *indice d'octane :* celui-ci peut aller jusqu'à 91-96 pour l'aviation légère et de moyenne puissance; au-delà, c'est-à-dire pour l'aviation moyen-courrier et long-courrier, on doit, pour obtenir des indices d'octane de 100 ou 115, soit ajouter à l'essence ordinaire des mélanges hydrocarbonés à haut indice d'octane provenant de réactions comme la polymérisation, l'alkylation ou l'isomérisation, soit utiliser des essences de reforming catalytique, riches en hydrocarbures aromatiques.

Les carburants spéciaux

Dans les compétitions automobiles, on a utilisé jusqu'en 1958 des carburants spéciaux, le plus souvent à base d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique. En France, depuis cette date on utilise des carburants du commerce ou ayant deux à trois points d'indice d'octane en plus de ceux-ci. Cependant, dans certaines compétitions internationales, on utilise encore des mélanges spéciaux qui peuvent contenir du méthanol, de l'éthanol, du benzène ou du toluène, des composés nitrés, de l'huile de ricin, qui améliore la lubrification des cylindres, etc.

BIBLIOGRAPHIE

JOHNSON A. J., *Fuels and Combustion Handbook*, New York, 1951. — MAUSS F., *les Combustibles liquides ; Spécifications, Réglementations, Utilisations*, éditions Technip, Paris, 1963. — WEISSMANN J. et coll., *Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne*, éditions Technip, Paris, 1970.

LES LUBRIFIANTS

Ce sont des substances employées pour diminuer les frottements entre des surfaces en mouvement l'une contre l'autre. Les lubrifiants sont indispensables au fonctionnement de la plus petite montre-bracelet et aux plus grandes turbines génératrices d'énergie.

La lubrification (ou graissage) est restée longtemps empirique, puis, avec les progrès de l'automobile et du raffinage des pétroles, on a mis sur le marché des lubrifiants scientifiquement adaptés à la fonction qu'ils devaient remplir. Enfin on a mis au point des lubrifiants de synthèse, apportant les propriétés de lubrification que les lubrifiants naturels ou minéraux ne pouvaient apporter.

Les fonctions que doit remplir un lubrifiant peuvent s'énumérer ainsi : réduire les frottements, combattre l'usure et la corrosion des organes de la machine à graisser, évacuer en partie les calories (en particulier dans les moteurs à combustion interne), contribuer à parfaire l'étanchéité aux gaz et aux liquides, enfin, évacuer les « déchets » du fonctionnement de l'appareil.

On peut classer les lubrifiants de différentes façons. Tout d'abord, ils peuvent être solides, liquides, ou gazeux. De plus, ils peuvent être naturels (c'est-à-dire d'origine végétale, animale, ou minérale) ou synthétiques.

Lubrifiants naturels

Parmi les produits d'**origine végétale,** on peut citer : la *colophane,* les *résines* et les *cires végétales* qui sont solides, les huiles siccatives *(huile de lin)* ou semi-siccatives *(huile de coton* ou de *colza)* ou non siccatives *(huile d'arachide* ou *d'olive)* qui sont liquides, enfin l'*huile de palme,* l'*huile de coprah* ou de *coco* qui sont pâteuses ou plastiques.

Qu'il s'agisse des corps gras (esters de la glycérine) ou de la colophane, les lubrifiants d'origine végétale sont saponifiables. Ce sont des esters d'acides gras, et les groupes carboxyle ont une affinité pour les surfaces métalliques. Cependant, ces lubrifiants ont une stabilité thermique inférieure à celle des lubrifiants minéraux et sont beaucoup plus oxydables, le plus souvent à cause des doubles liaisons qu'ils renferment. C'est en raison de cette sensibilité à l'oxydation que l'on n'utilise plus l'huile de ricin dans les moteurs. Par contre, cette huile végétale présente des avantages lorsqu'elle doit être en contact avec du caoutchouc (synthétique ou naturel), en raison de sa faible solubilité dans les hydrocarbures et de son faible pouvoir gonflant pour les polymères de types hydrocarbonés.

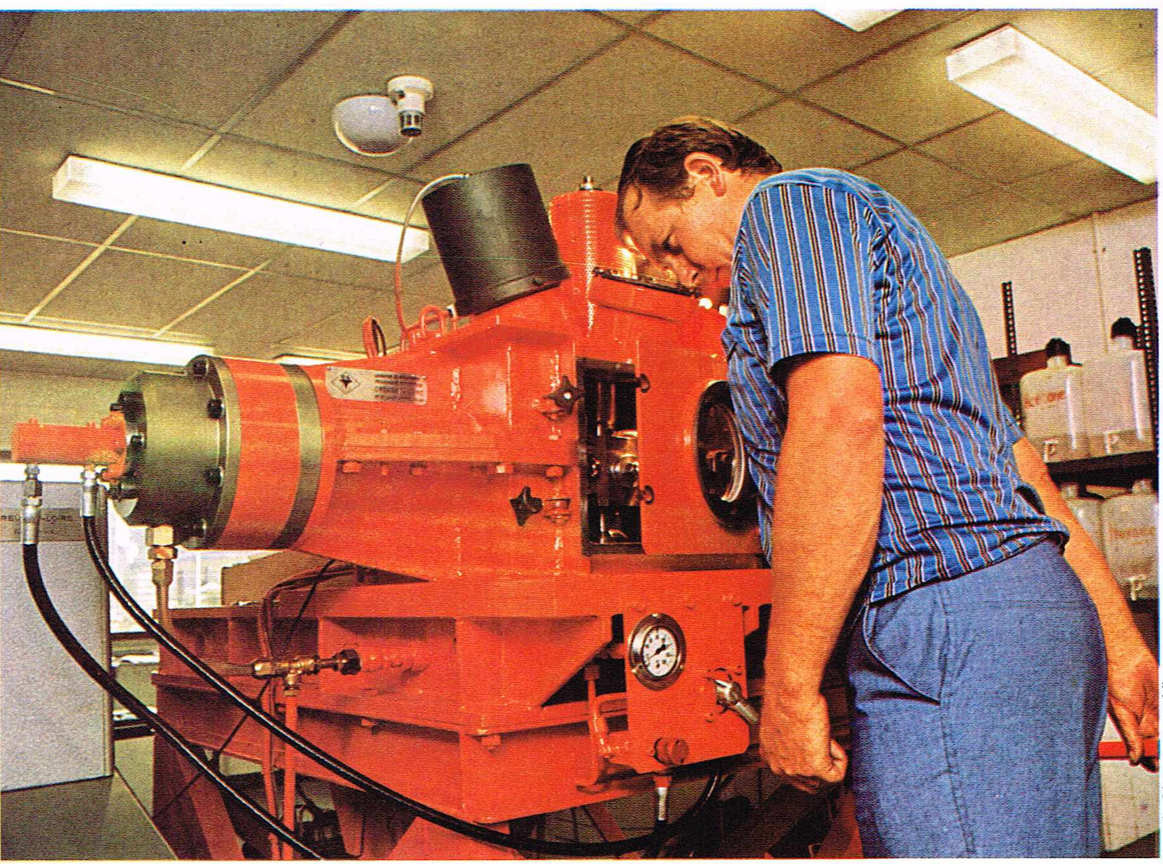
Parmi les lubrifiants d'**origine animale,** on peut citer la *stéarine,* la *cire d'abeille,* l'*huile de lard,* l'*huile de pied de bœuf, de mouton, de cheval,* les *suifs,* la *graisse de laine,* la *cire de suint,* la *glycérine* et la *lanoline* et les *huiles de poisson* et *de spermaceti.*

Enfin, parmi les lubrifiants d'**origine minérale,** on distinguera les lubrifiants solides tels que le *talc,* le *graphite,* le *soufre* et le *sulfure de molybdène,* les lubrifiants liquides tels que l'*huile de goudron de houille* (huiles anthracéniques), les *huiles de schistes,* les *huiles* de *pétrole* et l'*eau.* Parmi les lubrifiants minéraux pâteux, on citera le *pétrolatum* raffiné et la *vaseline.*

On constate que les lubrifiants d'origine naturelle (organique ou minérale) sont extrêmement nombreux et de nature variée. Ils n'ont pas suffi cependant pour répondre aux exigences sans cesse croissantes des techniques modernes, et il a fallu soit les améliorer grâce à des additifs, soit réaliser des molécules toutes nouvelles pour obtenir les qualités de lubrification requises. Le développement de l'automobile et de l'aviation a donné aux lubrifiants un essor considérable, mais en restant dans le domaine classique des lubrifiants pétroliers. C'est le développement plus récent de techniques avancées comme l'aviation supersonique, les véhicules de l'espace, les nouveaux générateurs d'énergie, qui a obligé à mettre au point des composés lubrifiants aptes à résister aux conditions extrêmes de température, de pression et aux rayonnements.

Les huiles minérales

Ce sont des lubrifiants liquides issus du pétrole et, par conséquent, constitués essentiellement d'hydrocarbures. Il en existe une gamme très étendue correspondant à la diversité des emplois auxquels on destine ces huiles. On distinguera, par exemple, les **huiles moteurs,** les plus répandues, destinées à la lubrification des moteurs d'automobiles, les **huiles machines** dans lesquelles on distingue les **huiles spindle** pour mécanismes de précision (horlogerie, broches de filature, paliers), les **huiles**



Hervé Gloaguen - Viva

▶ Les progrès technologiques et de chimie appliquée ont mis au point des lubrifiants scientifiquement adaptés à chaque fonction. Ici, laboratoire d'essai des huiles moteurs.

isolantes pour transformateurs, les **huiles noires** (huiles de qualité inférieure obtenues par mélange de résidus lourds, de paraffines, de poix ou de colophane) utilisées pour les usages grossiers (essieux de wagons, etc.), les **huiles de vaseline** utilisées en pharmacie après purification poussée et les **huiles de coupes** utilisées pour le travail des métaux.

Les huiles moteurs

Parmi les nombreuses fonctions que doit remplir une huile pour moteur automobile, la lubrification, qui réduit l'usure des pièces métalliques en contact, demande une qualité primordiale, à savoir un certain *degré de viscosité* et le maintien de cette viscosité avec la température. Or, le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures et d'autres composés organiques, et la préparation d'une huile nécessite un traitement très soigneux de ce mélange pour en extraire les composés ayant les propriétés requises.

Parmi les hydrocarbures, les paraffines sont les plus aptes à répondre aux besoins de la lubrification, mais elles présentent un inconvénient majeur, celui d'avoir un point de congélation très élevé qui leur enlève toute propriété satisfaisante à froid. On constate une diminution de l'aptitude à cristalliser, donc un abaissement du point de congélation des paraffines, lorsque celles-ci ont sur leur chaîne principale quelques ramifications, à condition qu'elles ne soient pas trop nombreuses. Ces ramifications ont cependant un effet défavorable sur l'indice de viscosité. Les cycles saturés ou insaturés fixés sur la chaîne paraffinique diminuent aussi la température de congélation et l'indice de viscosité. Le but du raffinage est de sélectionner ces structures et d'éliminer les composés responsables des phénomènes de dégradation des huiles (composés aromatiques, azotés ou oxygénés).

Outre la viscosité de l'huile à la température ambiante, sa variation avec l'élévation de température est extrêmement importante pour le bon fonctionnement des moteurs. En effet, à l'arrêt, le moteur est à la température ambiante, et la viscosité de l'huile est élevée, mais plus ou moins selon qu'il s'agit de l'été ou de l'hiver et suivant les régions, puis, lorsque le moteur a atteint son régime, la température de l'huile dans le carter se stabilise entre 80 et 100 °C, mais elle peut atteindre 200 °C dans le film qui lubrifie les cylindres. La viscosité des hydrocarbures n'étant pas constante avec la température, il faut trouver un compromis qui va consister à rechercher les mélanges d'hydrocarbures dont la viscosité varie le moins possible avec la température. Cette qualité de moindre variation de la viscosité avec la température est exprimée par l'*indice de viscosité*. Cet indice, comme l'indice d'octane pour les carburants, compare l'huile à deux « huiles-étalons » : la première est une huile (H) de Pennsylvanie, très paraffinique, à laquelle on a affecté l'indice 100 et qui présente avec la température une faible variation de viscosité; la seconde est une huile (L) du Gulf-Coast, de nature très naphténique, dont la variation de viscosité avec la température est très importante. Son indice est par convention égal à 0.

Par ailleurs, on a caractérisé ces huiles de base par leur *indice de viscosité à* 100 *et* 210 °F. On a déterminé la différence D = L — H qui représente la différence de viscosité à 100 °F de deux huiles de chaque famille ayant la même viscosité à 210 °F.

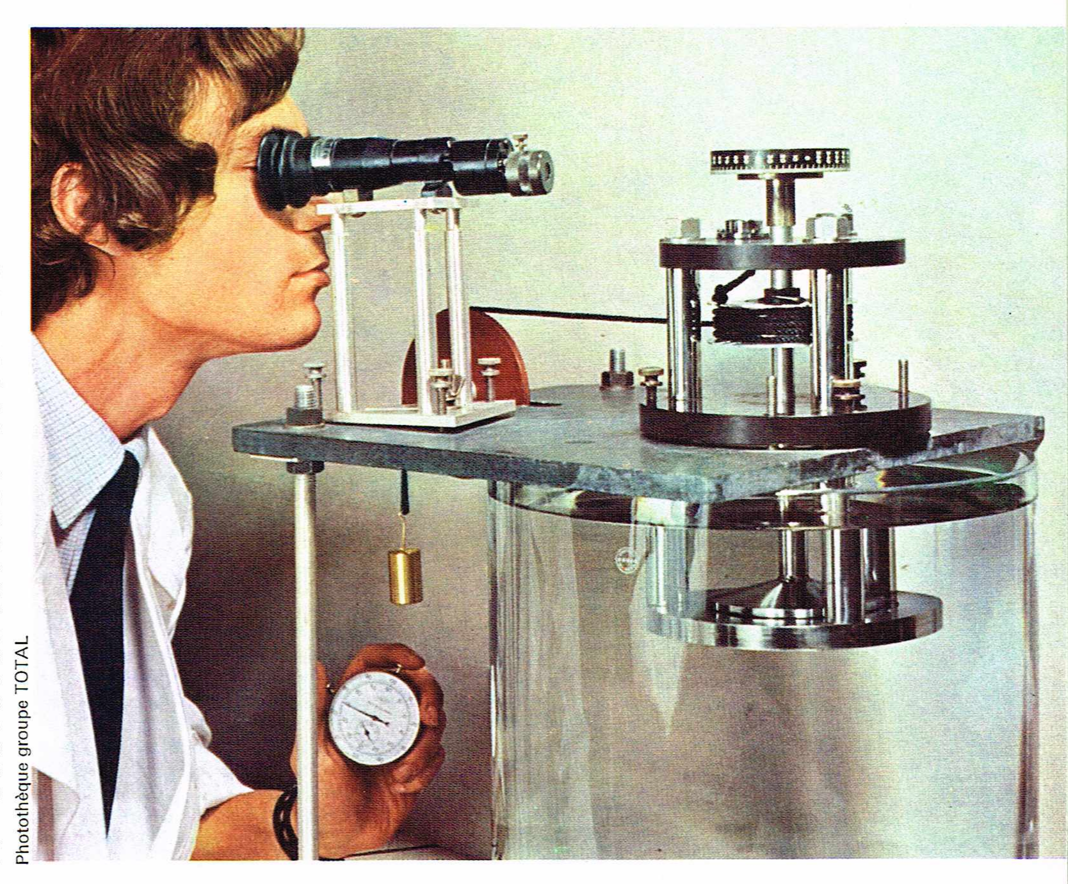
La détermination de la viscosité d'un échantillon d'huile commerciale commence par une mesure de sa viscosité à 100 °F et à 210 °F. On recherche ensuite dans des tables les huiles-étalons ayant la même viscosité V que l'échantillon à 210 °F, et on relève simultanément leurs viscosités L et H (ou L et D) à 100 °F.

Par définition, l'*indice de viscosité* est égal à :

$$\text{I.V.} = \frac{L - V}{D} \cdot 100$$

Un indice de viscosité voisin de 100 correspond à une huile d'excellente qualité.

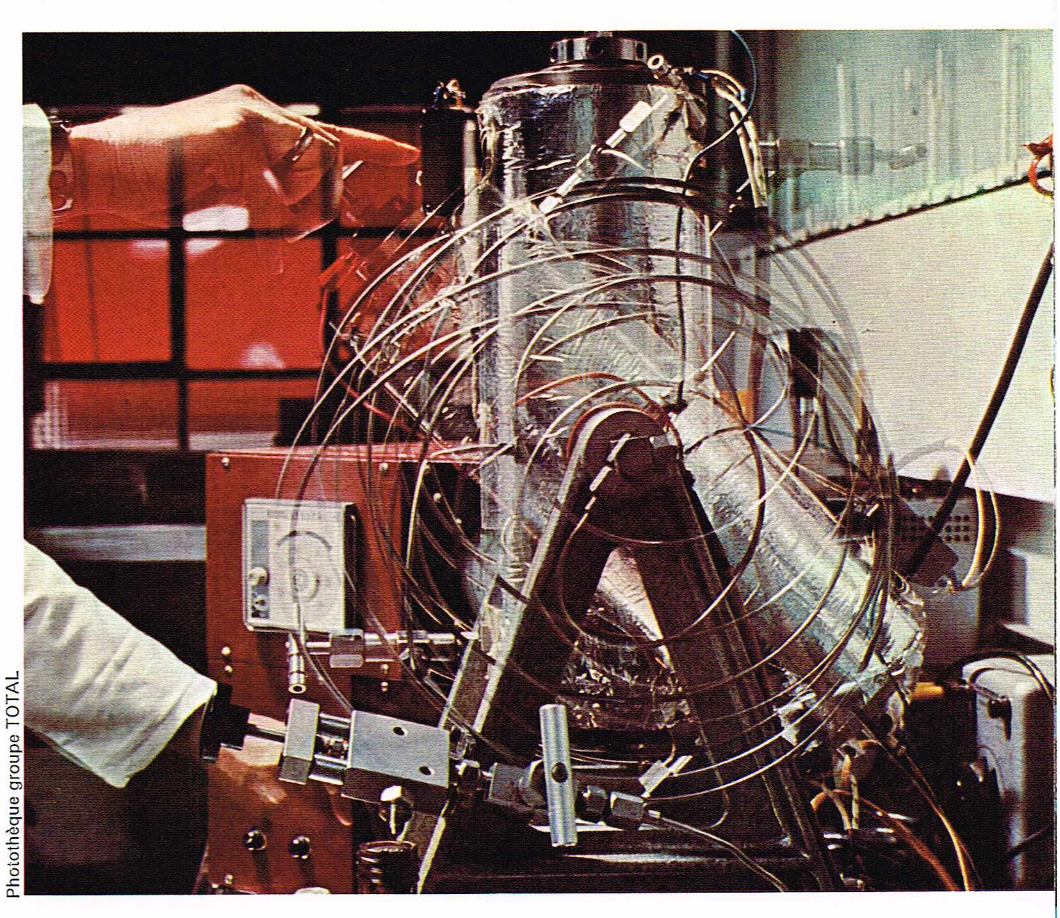
Les moteurs d'automobiles ou d'avions demandent évidemment des huiles ayant d'excellents indices de viscosité. Par contre, les moteurs à essence ou les moteurs Diesel fixes, qui tournent à régime permanent, peuvent se contenter d'huile à bas indice de viscosité. On doit alors utiliser pour les démarrages des moyens très efficaces pour vaincre la viscosité de l'huile à basse température.



Photothèque groupe TOTAL

▲ *La qualité primordiale d'une huile pour moteur automobile est son* **degré de viscosité** *et le maintien de celle-ci avec la température* **(indice de viscosité).** *Ici, un microviscosimètre à plaques, servant à la mesure de la viscosité.*

▼ *Étude de la viscosité d'une huile soumise à diverses pressions.*



Photothèque groupe TOTAL

Les huiles multigrades (que l'on peut utiliser en toutes saisons) sont caractérisées par un indice de viscosité élevé, c'est-à-dire que leur viscosité varie peu avec la température.

Le raffinage des huiles minérales comporte de nombreuses opérations. La distillation sous vide du résidu atmosphérique fournit un certain nombre de coupes qui dépend des types d'huiles recherchés : ce sera, par exemple, une fraction légère qui conduira aux huiles multigrades 10 W 30 ou 10 W 40 (les nombres suivis de la lettre W correspondent à des huiles que l'on utilise sous climat froid ; lorsque les nombres ne sont pas suivis de la lettre W, ils correspondent à des huiles que l'on utilise sous des climats tempérés et chauds), un distillat moyen qui donnera des huiles moteurs classiques et un résidu sous vide qui, après désasphaltage au propane, constituera la base Bright Stock.

Ces coupes doivent ensuite subir des traitements pour améliorer leurs qualités assez médiocres. Il s'agit d'abord d'une extraction au solvant pour augmenter l'indice de viscosité et réduire la teneur en carbone, en soufre et en azote, puis un déparaffinage, enfin un traitement de finition à la terre ou par hydrogénation.

Le désasphaltage consiste à précipiter, par addition de propane, les hydrocarbures très lourds, polycycliques, qui, par ailleurs, renferment des teneurs non négligeables en soufre, azote, oxygène, métaux, etc.

L'extraction par solvant a pour but d'éliminer des fractions lubrifiantes les hydrocarbures ayant de mauvaises caractéristiques de viscosité. Le solvant le plus utilisé est le furfurol.

Le déparaffinage a pour objectif d'éliminer les paraffines normales et, plus généralement, les hydrocarbures responsables du point de congélation trop élevé de l'huile. Cette opération se fait en ajoutant un solvant de l'huile dans lequel les paraffines normales peuvent cristalliser, et en opérant entre — 10 et — 25 °C. Le solvant utilisé pour effectuer le déparaffinage est un mélange de méthyléthylcétone et de toluène.

Les hydrocarbures extraits aux solvants sont ensuite blanchis à l'acide sulfurique et constituent ce que l'on appelle la *paraffine,* mélange d'hydrocarbures paraffiniques linéaires dont le point de fusion va de 40 à 65 °C. Lorsque l'opération est effectuée sur une fraction plus lourde, on obtient à la place de la paraffine le *pétrolatum.* La paraffine est utilisée pour la protection des aliments, pour la fabrication du papier et du carton paraffiné, etc. ; le pétrolatum est utilisé pour la fabrication de la vaseline, de cires diverses, de cirages, etc.

L'huile, débarrassée de ses paraffines cristallisables, n'est pas encore apte à l'emploi ; en particulier, elle est très colorée. On lui fait subir un traitement de finition qui consiste soit à la traiter par une terre activée, soit à l'hydrogéner partiellement (hydrofinishing).

Une huile minérale obtenue à partir d'un résidu de distillation atmosphérique par les opérations ci-dessus n'a pas encore toutes les qualités requises pour l'utilisation dans un moteur ; on lui adjoint des additifs divers, dont les plus importants sont :

— les *additifs de détergence :* ce sont des composés qui confèrent à l'huile des propriétés de solubilisation vis-à-vis des dépôts charbonneux et des produits d'oxydation ;

— les *inhibiteurs de corrosion :* ce sont des antioxydants qui évitent la dégradation de l'huile par oxydation au contact de l'air ;

— les *additifs de congélation (pour point depressant) :* ils évitent que l'huile ne fige à basse température ;

— les *additifs anti-usure* et *extrême-pression :* ces additifs évitent l'usure lorsque les pressions sont élevées et les vitesses lentes ;

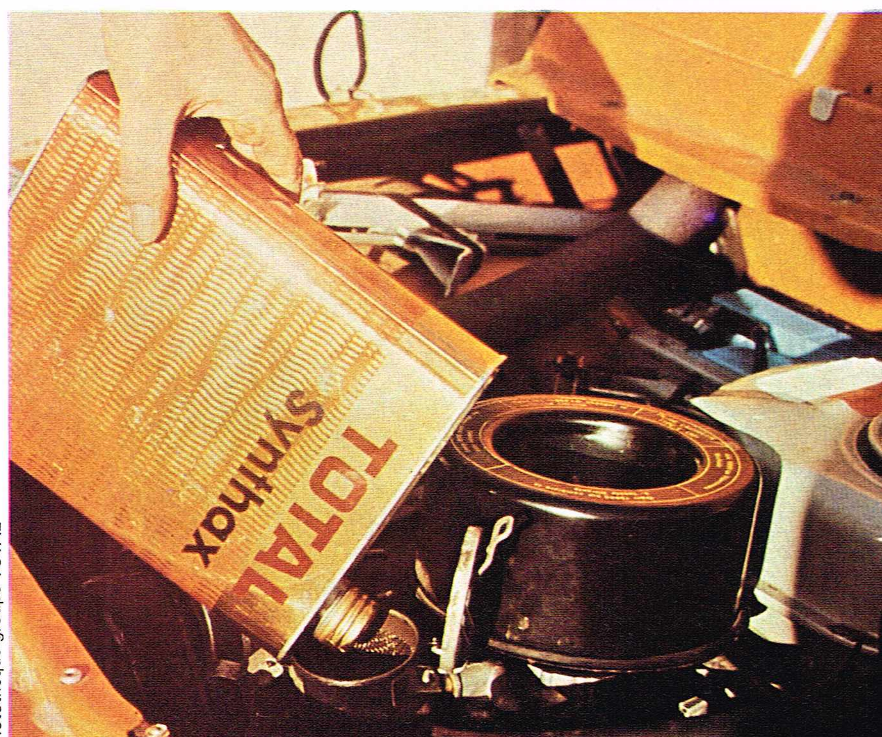
— les *additifs de viscosité (viscosity improvers) :* ce sont ces derniers qui ont eu la croissance la plus rapide au cours de ces dernières années. Ce sont des polymères compatibles avec l'huile et qui confèrent à celle-ci la propriété de ne pas voir sa viscosité varier trop fortement avec la température. De telles huiles sont les huiles multigrades. Parmi ces polymères, on peut citer les polyoléfines (polyisobutène, copolymère éthylène-propylène) et les polyesters (polyacrylates, polyméthacrylates).

Les graisses

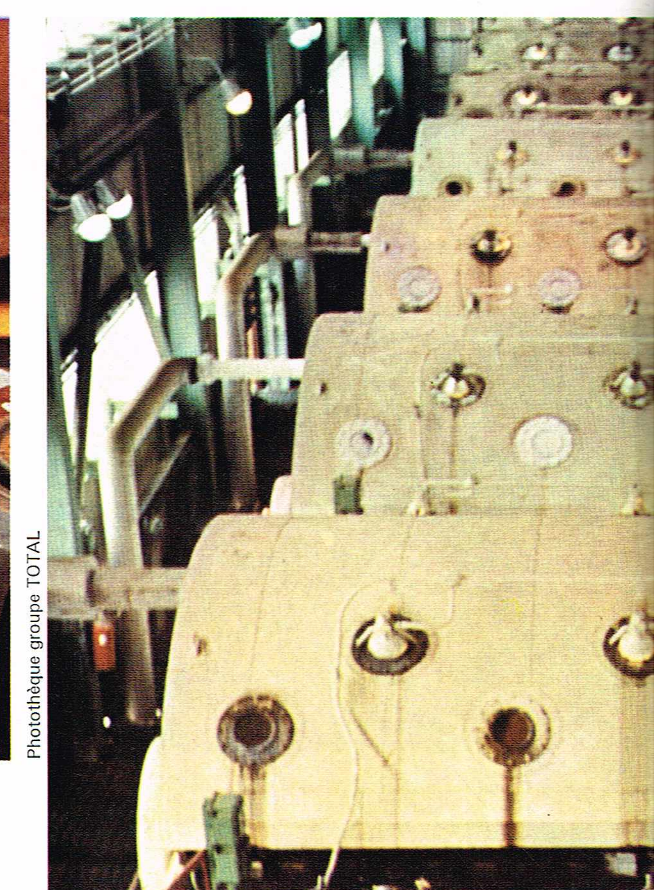
Ce sont des lubrifiants semi-solides obtenus par addition d'un agent épaississant à un lubrifiant liquide. L'agent épaississant est le plus souvent un savon métallique, et le lubrifiant liquide a une origine très variable. C'est généralement une huile de graissage, sauf pour certaines applications à haute température qui nécessitent des huiles de synthèse. Les savons les plus utilisés sont des savons de lithium, de calcium, de sodium, de potassium ou d'aluminium. Comme dans le cas des huiles minérales, on améliore les propriétés des graisses en leur incorporant des additifs : des additifs antirouille, antioxydant, extrême-pression, des composés augmentant l'adhésivité, l'aspect « filant » de la graisse, enfin des colorants.

Selon leur utilisation, on distingue les **graisses pour roulements,** les **graisses châssis,** les **graisses pour hautes températures** dans lesquelles on incorpore du

▼ *A gauche,* **huile de synthèse multigrade** *mise au point par la C. F. R. en 1974. A droite, traitement de* **déparaffinage** *des huiles : batterie de filtres.*



Photothèque groupe TOTAL

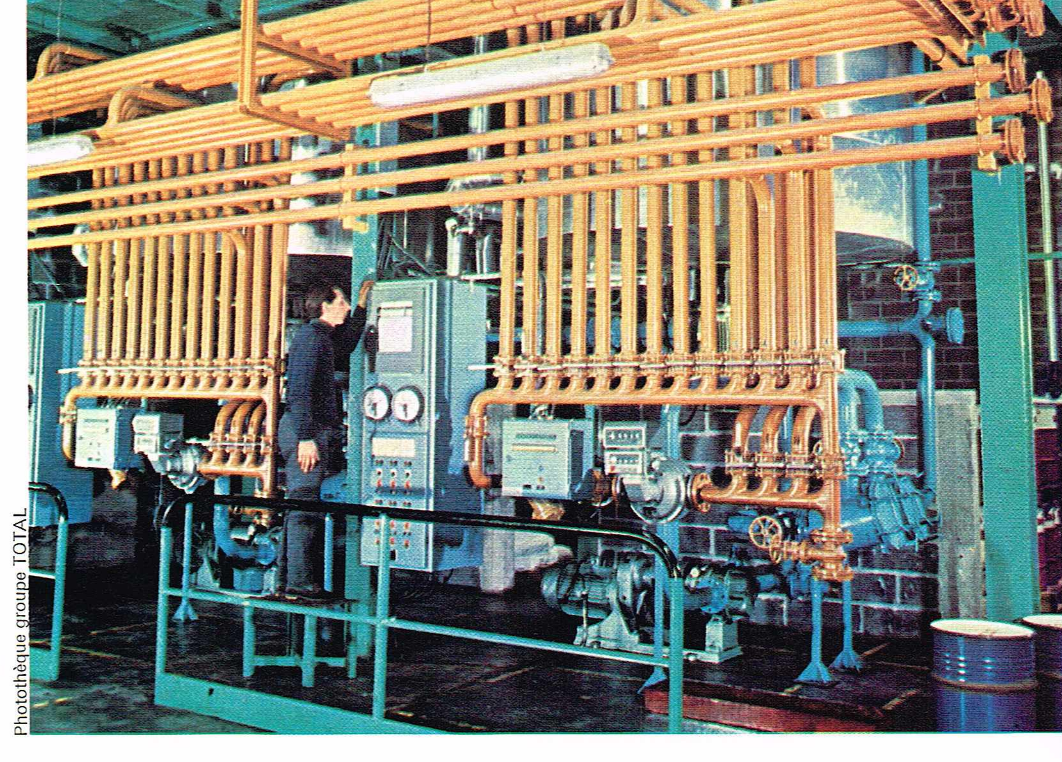


Photothèque groupe TOTAL

graphite ou du bisulfure de molybdène, les **graisses résistant aux agents chimiques** (graisses de silicones, graisses fluorocarbonées), etc.

Les graisses au savon de calcium sont les plus courantes ; on les utilise en général à température relativement basse pour les roulements, cardans, pompes à eau, etc. Les graisses au sodium sont utilisées pour les châssis de voitures, les roulements à billes ou à aiguilles tournant à grande vitesse. Les graisses à l'aluminium sont surtout utilisées pour le graissage des cardans. Enfin, les graisses au lithium sont utilisées pour l'aviation.

On peut, dans certaines graisses spéciales, remplacer le savon métallique par des épaississants minéraux tels que les silices colloïdales et certaines argiles modifiées. Parmi ces dernières, les bentonites rendues organophiles et sans affinité pour l'eau par un traitement aux amines à longue chaîne sont très utilisées pour certaines graisses devant travailler à haute température.


Photothèque groupe TOTAL

▲ *Installations pour la fabrication des graisses : ici, sélection des huiles entrant dans la composition des graisses.*

Les lubrifiants synthétiques

Pour répondre à certaines exigences que les lubrifiants naturels ne sont pas en mesure de satisfaire, on a été amené à synthétiser des molécules apportant, outre la propriété lubrifiante, telle ou telle autre propriété.

Polyglycols

De formule générale $R—O(CH_2—CHR'O)_xR''$, dans laquelle R, R' et R″ sont soit de l'hydrogène, soit un radical alkyle, ils sont utilisés dans l'industrie textile en raison de leur solubilité dans l'eau. On les utilise aussi comme fluides hydrauliques et dans le travail des métaux. Leur grande hygroscopicité nécessite de leur adjoindre un additif antirouille lorsqu'ils sont en contact avec des métaux oxydables.

Polyphényléthers

Les polyphényléthers, dans lesquels des cycles benzéniques sont liés en position méta par des ponts oxygène ($—C_6H_4—O—C_6H_4—O—C_6H_4$), sont caractérisés par une grande résistance à la chaleur et aux radiations, mais ils ont un point d'écoulement élevé et de faibles indices de viscosité. Par ailleurs, leur prix élevé en limite l'emploi à des usages très particuliers.

Esters de diacides

Depuis la dernière guerre mondiale, les esters ont été utilisés comme lubrifiants de synthèse pour remplacer l'huile minérale qui faisait défaut surtout en Allemagne. Depuis 1969, on utilise dans certaines huiles moteurs des mélanges d'huiles minérales et d'esters de diacides. Les diacides les plus utilisés sont les acides adipique, triméthyl adipique azélaïque, et sébacique, et comme alcools on emploie l'heptanol, sous-produit de la fabrication du Nylon 11, et certains alcools de synthèse OXO. Le pouvoir lubrifiant de ces esters est supérieur à celui des huiles minérales, et ils ont des points d'écoulement pouvant atteindre — 60 °C. Les principaux utilisateurs de ces lubrifiants sont les aviations civiles et militaires.

Esters de polyols

Ils sont obtenus par estérification d'un polyol (le pentaérythritol et d'autres diols et triols à structure très ramifiée) par un monoacide. Ces lubrifiants ont des caractéristiques moins bonnes que celles des précédents en raison de leur structure très ramifiée ; en particulier, leur indice de viscosité est moins élevé ; par contre, leur stabilité thermique est excellente.

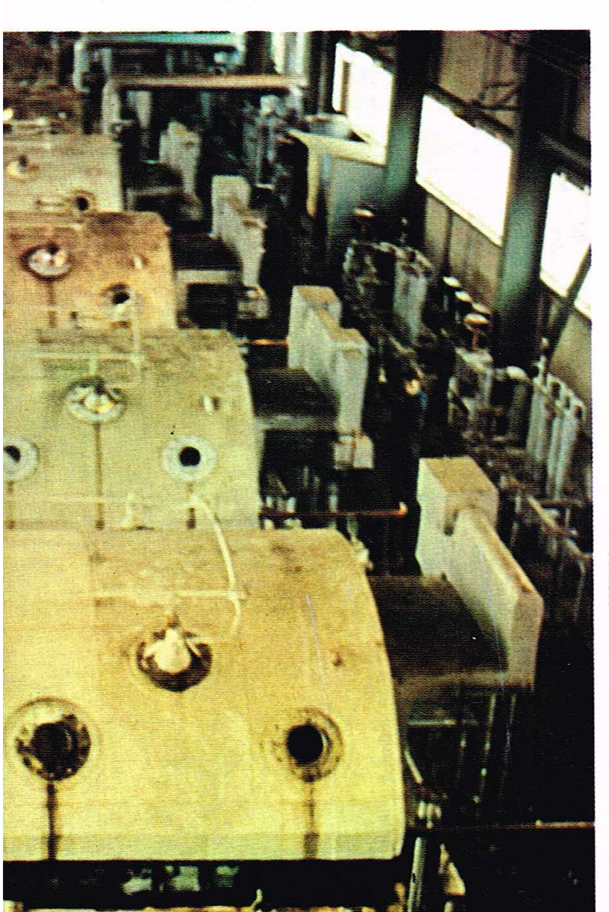
Esters des acides phosphorique et silicique

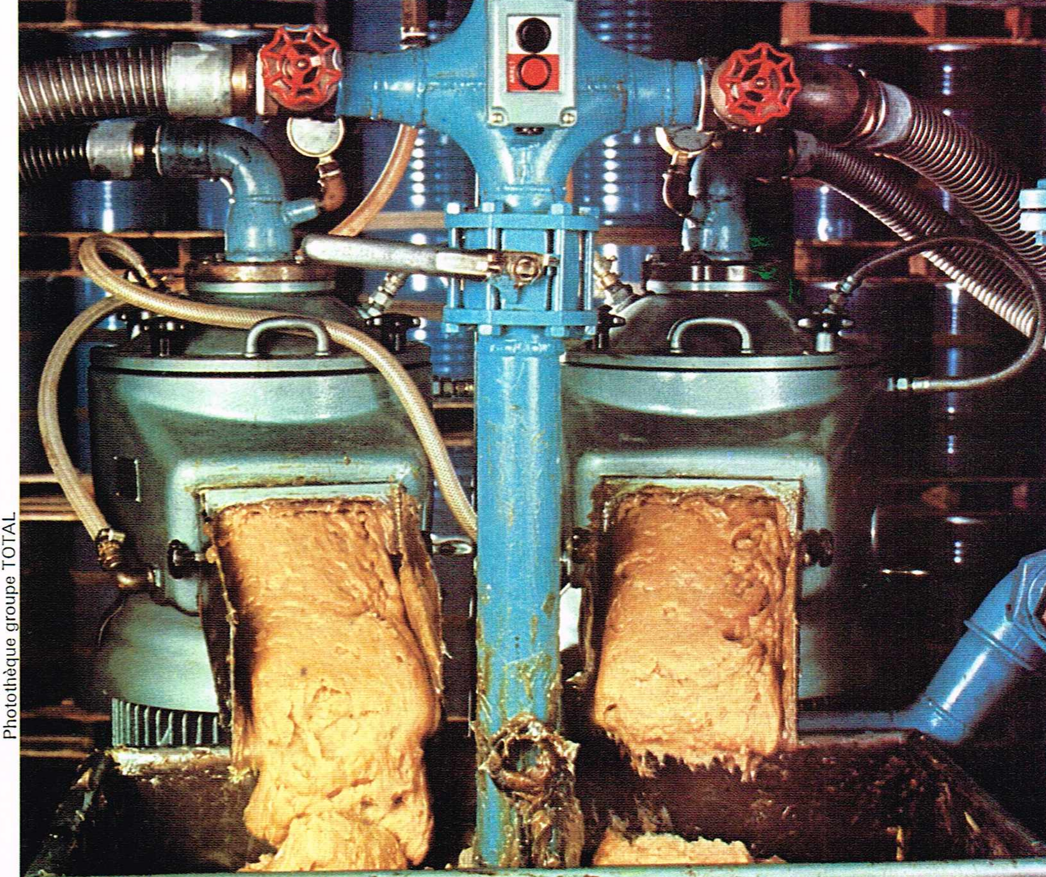
Ils ont pour principal avantage une excellente résistance au feu ; par contre, leur principal inconvénient est leur hydrolyse facile. On les utilise comme fluides hydrauliques devant opérer dans un domaine assez large de températures (aviation).

Silicones ou siloxanes

Ce sont des polymères dont la chaîne principale est constituée par une alternance d'atomes de silicium et

▼ *Une des étapes de la fabrication des graisses : la graisse est broyée, puis filtrée et désaérée.*




Photothèque groupe TOTAL

d'oxygène, les atomes de silicium portant en outre des groupements alkyle (polyméthylsilicones) ou phényle et alkyle (polyméthylphénylsilicones), ou fluoroalkyle (silicones fluorées).

La préparation très laborieuse des silicones par rapport aux autres polymères justifie leur prix beaucoup plus élevé. On doit d'abord préparer le silicium par réduction de la silice, puis, en faisant réagir un halogénure d'alkyle sur le silicium, préparer un organochlorosilane, par exemple :

$$Si + 2CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2...$$

L'hydrolyse de ce *chlorosilane* le transforme en *hydroxysilane* ou *silanol* $(CH_3)_2Si(OH)_2$; finalement, la polycondensation, avec élimination d'eau, conduit au *siloxane* ou *silicone*.

Les lubrifiants à base de silicones, en particulier les polyméthylsilicones, se caractérisent par des points d'écoulement très bas, une faible volatilité et une faible tension superficielle. Ils résistent bien à la chaleur ainsi qu'à l'oxydation, ils ont les meilleures propriétés viscosité-température de tous les lubrifiants et peuvent être très fortement comprimés sans se solidifier. Les silicones fluorées ajoutent à ces qualités celle de résister aux acides. Les silicones trouvent leurs principales applications dans la lubrification de certains mécanismes de précision. Ces lubrifiants sont, en outre, compatibles avec les caoutchoucs et les matières plastiques.

Les graisses aux silicones sont des huiles de silicones épaissies par des savons au lithium ; on peut les utiliser jusqu'à 200 °C.

Sans prétendre donner la liste complète des lubrifiants synthétiques actuellement connus, on peut encore citer les hydrocarbures halogénés (chlorés ou fluorés). Ce sont des produits très stables à l'oxydation et à la chaleur, mais dont les relations viscosité-température sont assez mauvaises. Les polymères chlorofluorés obtenus par polymérisation du chlorotrifluoroéthylène sont des lubrifiants particulièrement intéressants pour leur inertie chimique et leur stabilité à la chaleur. On les utilise comme lubrifiants pour les compresseurs d'oxygène, pour les pompes de liquides corrosifs ainsi que dans certaines applications aérospatiales.

D'une façon générale, les lubrifiants de synthèse sont actuellement utilisés pour des applications très particulières, exigeant une ou plusieurs propriétés exceptionnelles que ne possèdent pas les lubrifiants naturels ou semi-synthétiques comme les huiles minérales.

Lubrifiants solides

La plupart des machines sont parfaitement bien lubrifiées lorsque les pièces métalliques en mouvement sont séparées les unes des autres par un film continu de lubrifiant liquide. Cependant, dans certains dispositifs mécaniques, les surfaces en contact sont chargées à un point tel que le film de lubrifiant peut être interrompu. On a alors recours à un lubrifiant solide.

Cette lubrification peut consister en un traitement en surface de la pièce métallique. De nombreux types de traitements chimiques ou thermochimiques permettent de modifier suffisamment la nature de la surface pour en favoriser le glissement.

Ce traitement de surface n'exclut pas l'utilisation d'un lubrifiant liquide. Mais on peut aussi utiliser des solides lorsque les pressions et les températures excluent totalement la mise en œuvre d'un film liquide.

Les lubrifiants solides réduisent les frottements de deux façons : soit grâce à un glissement aisé de leurs plans moléculaires en raison de leur structure lamellaire, soit grâce au cisaillement facile d'un matériau mou.

Parmi les lubrifiants à structure lamellaire, on peut citer comme étant les plus utilisés : le graphite et le bisulfure de molybdène.

Graphite

Le graphite naturel est une variété du carbone dont les cristaux se présentent sous la forme d'un empilement de feuillets séparés par une distance de 3,37 angströms. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont disposés en hexagones réguliers de 1,4 Å de côté.

Le graphite n'est attaqué ni par les bases, ni par les halogènes, ni par les composés halogénés. Les acides sont sans action sur lui, sauf les acides nitrique et sulfurique concentrés, au-dessus de 120 °C. Son oxydation à l'air commence vers 550 °C. Son domaine d'emploi, pour des pièces exposées à l'air, s'étend de — 100 à + 550 °C. La résistance à l'écrasement d'un film de graphite est supérieure à la limite de fluage des métaux sous charge. Par ailleurs, les propriétés antigrippantes du graphite sont remarquables. Par contre, le coefficient de frottement du graphite croît avec la vitesse, ce qui en exclut l'emploi pour des vitesses élevées. Enfin, le graphite doit être utilisé en présence d'humidité ; dans l'air sec, le graphite devient légèrement abrasif et altère le poli des surfaces.

Bisulfure de molybdène

Le bisulfure de molybdène (MoS_2) a, comme le graphite, une structure lamellaire. On l'utilise en dispersion dans des lubrifiants pétroliers et dans certaines huiles de synthèse. On l'emploie aussi comme lubrifiant sec. A l'air, au-dessus de 500 °C, le bisulfure de molybdène s'oxyde en trisulfure, qui est assez abrasif, et en anhydride sulfureux. Le domaine d'emploi du bisulfure de molybdène est situé entre — 150 et + 420 °C pour des pièces en contact avec l'air. Il est pratiquement inattaqué par la plupart des composés chimiques.

Sulfures et séléniures de tungstène

Les sulfures et les séléniures de tungstène ont des limites supérieures de résistance à l'oxydation très élevées. Ils peuvent être utilisés sous des vides très poussés jusqu'à 1 300 °C.

Autres lubrifiants minéraux solides

D'autres composés minéraux à structure non lamellaire peuvent être utilisés dans certains cas particuliers ; citons le **talc**, la **bentonite**, le **monoxyde de plomb**, et des métaux mous comme le **plomb**, l'**indium** et l'**étain**.

Lubrifiants organiques solides

Parmi les lubrifiants organiques solides, on peut citer les **savons métalliques** et surtout certains polymères cristallins comme le **téflon**, le **polyéthylène** ou les **Nylons**. Les matières plastiques peuvent être utilisées en pièces massives ou comme matière d'imprégnation de métaux frittés, ou encore en couches déposées sur les métaux à lubrifier.

Les températures extrêmes d'utilisation sont variables en fonction du plastique utilisé, mais toujours inférieures à celle des lubrifiants solides minéraux. Ces températures se situent aux environs de 250 à 300 °C pour le téflon, qui, par ailleurs, peut être utilisé jusqu'à — 250 °C.

Les lubrifiants pour hautes températures

Dans certaines applications où il est souhaitable d'utiliser un lubrifiant liquide à des températures supérieures à 260 °C, on peut utiliser des métaux liquides comme l'**alliage sodium-potassium**, le **potassium**, le **rubidium** ou le **mercure**.

L'alliage sodium-potassium est liquide à la température ordinaire ; il est constitué de 77 % de sodium et de 23 % de potassium (en masse). On peut l'utiliser dans une gamme de températures assez étendue, cependant il s'oxyde très facilement et ne peut être utilisé que dans des dispositifs clos, sous vide ou sous gaz inerte.

On utilise aussi le **verre** comme lubrifiant dans certaines applications comme le travail des métaux à chaud et, en particulier, l'extrusion de l'acier.

Les lubrifiants gazeux

Les gaz peuvent être utilisés comme lubrifiants. On a utilisé par exemple l'**hydrogène**, l'**hélium**, l'**azote**, l'**oxygène**, l'**hexafluorure d'uranium**, l'**air**, etc. La caractéristique la plus importante des gaz est que leur viscosité, et par conséquent leur capacité à engendrer une pression hydrodynamique, augmente avec la température, au contraire de ce qui se passe pour les liquides. Malheureusement, la viscosité des gaz est très faible par rapport à celle des liquides.

BIBLIOGRAPHIE

BRAITHWAITE E. R., *Lubrication and Lubricants*, New York, 1967. - GROFF J., *A.B.C. du graissage*, Éditions Technip, Paris, 1961. - LEFÈVRE R., *Graissage et tribotechnique, tome I. Les Lubrifiants et le processus de graissage*, Éditions Technip, Paris, 1975.

LES ANTIGELS

Un antigel est une substance qui, ajoutée à un liquide (l'eau dans la majorité des cas), abaisse le point de fusion de celui-ci, et par conséquent les risques de le voir se solidifier sous l'influence d'une diminution de la température.

La majeure partie des antigels est utilisée dans les moteurs de voiture pour éviter le gel de l'eau employée comme liquide de refroidissement du moteur, mais les antigels trouvent de nombreuses autres applications; pour n'en citer que quelques-unes, on mentionnera les dispositifs de chauffage par circulation d'eau, les fluides dégivrants, les dispositifs réfrigérants, les systèmes hydrauliques, etc.

Bien que, fondamentalement, de nombreux composés soient susceptibles d'être utilisés comme antigels, les deux principaux sont l'**éthylène glycol** ou **glycol** et l'**alcool méthylique**. C'est de beaucoup le glycol qui a le marché le plus important, grâce à l'industrie automobile.

On sait que les moteurs à combustion interne ne transforment en énergie mécanique qu'une partie de l'énergie libérée par la combustion, la majorité de cette énergie de combustion étant perdue sous forme d'énergie calorifique. Cette énergie calorifique doit être éliminée, et c'est le rôle du circuit de refroidissement d'évacuer, grâce à la circulation d'une certaine masse d'eau qui se refroidit dans le radiateur, ces calories indésirables. Ainsi, l'eau qui circule dans une double enveloppe autour des cylindres va se refroidir dans le radiateur, qui est en fait un échangeur de chaleur avec l'air ambiant; la pompe à eau permet d'activer cette circulation. L'ensemble de ce dispositif de refroidissement est maintenu sous une légère surpression.

Pour remplir efficacement son rôle, l'antigel doit posséder un certain nombre de caractéristiques. La principale, évidemment, est de permettre un abaissement de la température de congélation de l'eau tel que, par les températures les plus basses des hivers les plus rigoureux, aucun risque de gel n'apparaisse. Mais il doit en même temps ne pas trop diminuer la capacité de refroidissement de l'eau. De plus, il doit ne pas avoir d'action corrosive sur le système de refroidissement, ne pas attaquer ou faire gonfler les durites en caoutchouc, ne pas avoir d'odeur désagréable, ne pas attaquer la peinture du véhicule, enfin être bon marché et pouvoir être utilisé pendant au moins un an. De telles exigences ont fait disparaître du marché les premiers antigels.

Le glycérol (ou glycérine), par exemple, a dû être abandonné à cause de la viscosité trop élevée qu'il confère au liquide de refroidissement lorsqu'on utilise la concentration nécessaire à la protection du système à très basses températures. De même, les alcools éthylique et isopropylique, le diéthylène glycol et le propylène glycol ont été rejetés à cause de leur efficacité trop faible en regard de leur prix. De plus, dans le cas du propylène glycol, il est difficile de vérifier aisément la teneur en antigel par la simple mesure de la densité au densimètre, car la densité de cette substance est très voisine de celle de l'eau. Enfin, le diéthylène glycol attaque les peintures. Le méthanol ayant une température d'ébullition assez basse, c'est finalement l'éthylène glycol qui reste l'antigel de choix pour l'eau des circuits de refroidissement des voitures.

Additifs pour antigels

Bien que le glycol, comme d'autres composés hydroxylés, soit peu corrosif vis-à-vis des métaux usuels qui constituent le circuit de refroidissement des automobiles, ses solutions dans l'eau peuvent devenir corrosives. On ajoute alors des *inhibiteurs de corrosion* qui, à la dose de 1 à 4 %, protègent le métal en le recouvrant d'un film protecteur. Ces composés sont de natures diverses : borates, phosphates, nitrites, sel de sodium du mercaptobenzothiazole, etc., pour citer quelques composés minéraux ou organiques solubles. Mais on peut aussi utiliser des huiles insolubles dans l'eau (huiles minérales ou végétales, huiles sulfonées, etc.) qui protègent le métal en le recouvrant d'un film d'huile.

Par ailleurs, dans certaines circonstances (fuite d'air ou de gaz dans le circuit de refroidissement, présence de traces de rouille ou salissures), la présence d'antigel dans l'eau de refroidissement peut favoriser la formation de mousse. On ajoute donc des *additifs antimousse*, tels les alcools gras à longue chaîne, les silicones, des polyglycols, etc.

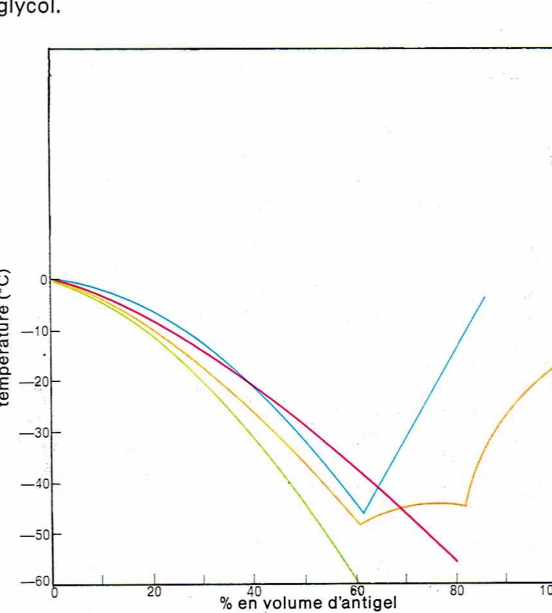
Enfin, le glycol peut contribuer à favoriser les fuites au niveau de certains raccordements inévitables du circuit de refroidissement. Pour éviter cet inconvénient, on utilise des *agents antifuites* qui agissent en mouillant de préférence les surfaces métalliques. On peut encore ajouter au liquide antigel des *agents « bouche-fuites »* qui peuvent être des microsphères de polystyrène de 1 à 500 µm de diamètre, de l'amiante, etc.

Le contrôle de la teneur en glycol de l'eau de refroidissement est très aisé : il suffit de déterminer grâce à un densimètre la densité de « l'eau » prélevée dans le radiateur, et, en tenant compte de la température de l'eau prélevée, de déterminer grâce à des tables la teneur en glycol.



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

▲ ***Parmi les divers** antigels en usage, le glycol a le marché le plus important, grâce à l'industrie automobile. Ici, tours de rectification dans une unité industrielle de fabrication du glycol.*



I.G.D.A.

◀ ***Graphique indiquant les variations de températures de congélation en fonction des concentrations dans l'eau de différents antigels : en orangé, l'éthylène glycol; en vert, l'alcool méthylique; en rouge, l'alcool éthylique; en bleu, le glycérol.***

▶ *Les polymères souples comme certains* **vinyliques** *trouvent leurs principaux emplois dans la fabrication de feuilles et de films destinés à l'emballage. Ici, une étape de la fabrication de ces feuilles.*

Une concentration de 33 % en volume de glycol dans l'eau permet de protéger le circuit de refroidissement jusqu'à — 18 °C; lorsque la concentration en glycol atteint 50 % en volume, la protection descend jusqu'à — 37 °C.

Autres applications des antigels

Si les moteurs d'automobiles utilisent pratiquement exclusivement le glycol comme antigel, d'autres applications peuvent employer des antigels différents. C'est ainsi que, dans certaines installations industrielles de synthèse chimique, on utilise des *saumures,* c'est-à-dire des solutions de sels minéraux. On utilise aussi ces saumures dans les patinoires et pour faire fondre la neige et le verglas. Les trois sels les plus employés sont le **chlorure de sodium,** dont l'eutectique (mélange dont la température de fusion est constante) correspondant à 23 % dans l'eau permet d'atteindre — 21 °C, le **chlorure de magnésium** (eutectique à 21 %), qui permet d'atteindre — 30 °C, enfin le **chlorure de calcium,** dont l'eutectique correspond à la température de — 46 °C; en fait, on se limite à — 40 °C pour éviter les précipitations de sels qui conduiraient au bouchage des installations.

Le principal inconvénient des solutions de sels est leur action corrosive due à leur nature électrolytique. Toutes les tentatives faites pour rendre les saumures non corrosives (addition de bichromate de sodium, de tripolyphosphates, etc.) n'ont pas permis de supprimer cet inconvénient. C'est la raison pour laquelle, dans les installations industrielles, comme dans les automobiles, on se sert également des composés hydroxylés. Ainsi, pour éliminer la glace qui se forme dans les tubes de refroidissement des installations de conditionnement d'air, on emploie des solutions de glycol. Dans les usines alimentaires ayant besoin de fluides pour la réfrigération, on préfère plutôt le propylène glycol, en raison de sa très faible toxicité. Le glycol est utilisé aussi pour éviter le gel des fluides hydrauliques aqueux pour les presses, les monte-charge, etc.

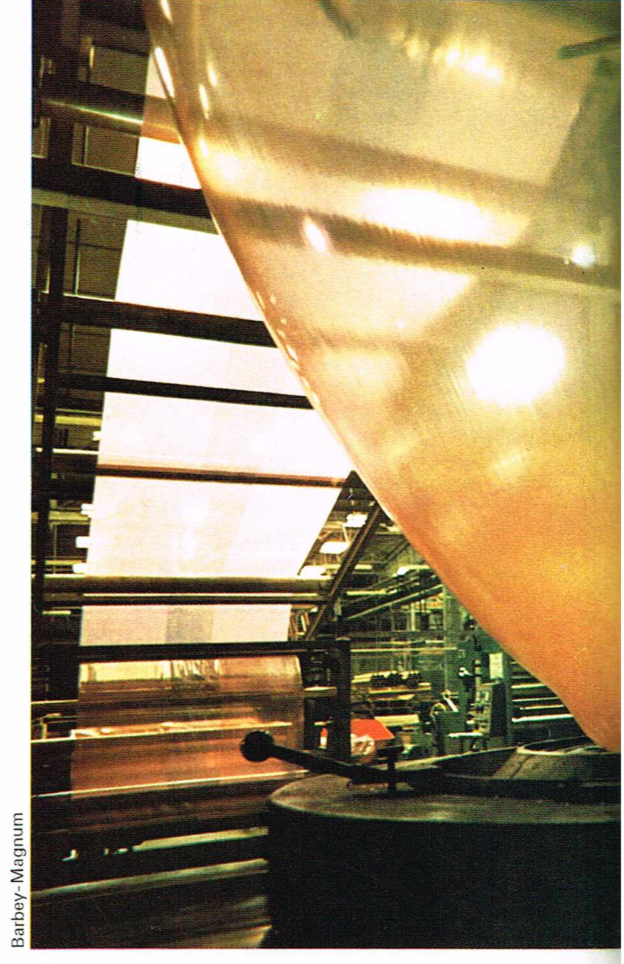
En aviation, pour enlever la glace et le givre qui se forment sur le fuselage et les ailes, on se sert en général des mélanges d'*alcools* et de *glycols.* On utilise de l'**alcool isopropylique,** de l'**éthylène glycol** et du **propylène glycol.** Pour éliminer la glace déposée l'hiver sur les pare-brise et les vitres arrière des automobiles, on utilise des fluides dégivrants en bombes d'aérosols. Ce sont généralement des alcools légers (**alcool méthylique, propylique** et **isopropylique**) et des glycols (**éthylène glycol** et **propylène glycol**).

Signalons enfin que l'on ajoute en hiver des antigels à l'essence (**méthanol, alcool isopropylique, éthanol**) pour éviter le givrage.

Le chlorure de sodium ou le chlorure de calcium que l'on répand l'hiver sur les routes pour faire fondre la neige ou le verglas sont des antigels à bon marché.

BIBLIOGRAPHIE

CURME G. O. et JOHNSTON F., *Glycols,* Reinhold New York, 1952.



Barbey-Magnum

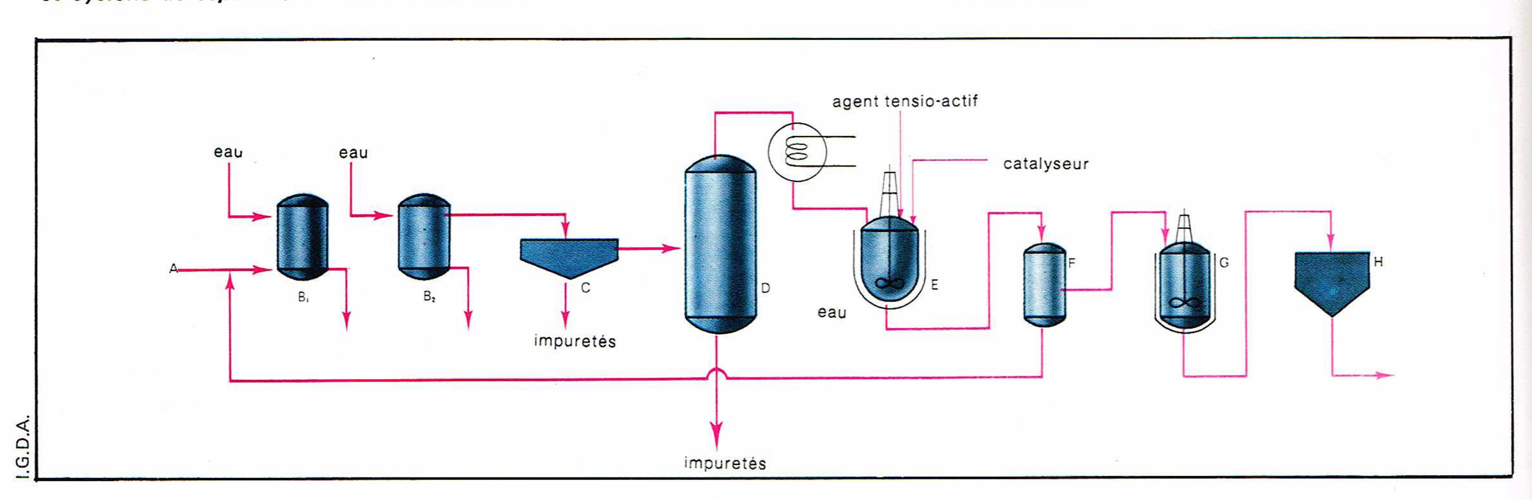
LES MATÉRIAUX POLYMÉRIQUES OU MACROMOLÉCULES

Nous étudierons dans ce chapitre les matières plastiques, les fibres synthétiques et les caoutchoucs synthétiques.

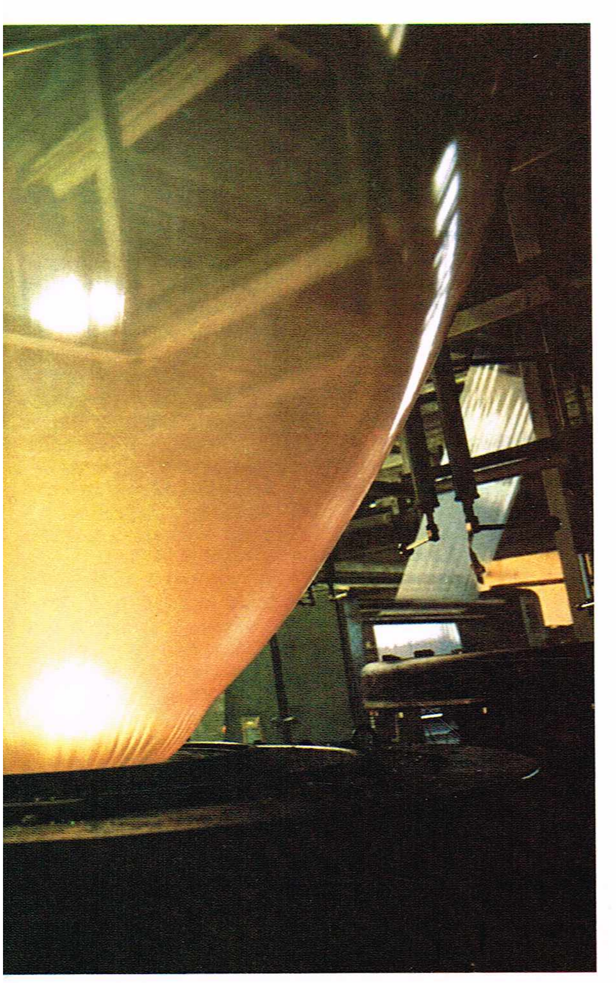
Polymères et polymérisation

Les **polymères** sont des molécules de haute masse moléculaire, constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes. L'unité qui se répète dans la chaîne polymérique, comme les maillons d'une chaîne réelle, a une structure très voisine de celle de la petite molécule qui donne naissance au polymère et que l'on appelle le **monomère.**

▼ *Représentation schématique, simplifiée, d'une installation de fabrication de* polychlorure de vinyle : A, *introduction du chlorure de vinyle (monomère);* B_1, B_2 *colonnes de lavage;* C, *bassin de décantation;* D, *colonne de purification;* E, *réacteur de polymérisation;* F, *séparation du polymère et du monomère n'ayant pas réagi;* G, *colonne d'homogénéisation;* H, *séchoir et cyclone de séparation.*



I.G.D.A.



Le nombre d'unités qui se répètent dans une chaîne polymérique est le *degré de polymérisation*. De ce degré de polymérisation, connaissant la masse moléculaire de l'unité monomérique, on peut déterminer la *masse moléculaire* du polymère. Le degré de polymérisation peut aller de quelques unités (dimère, trimère, tétramère) jusqu'à un nombre d'unités correspondant à des masses moléculaires pouvant dépasser 1 million. Lorsqu'il s'agit de quelques monomères liés ensemble, on a affaire à des **oligomères** sans propriétés mécaniques et très souvent liquides. Au contraire, la jonction de nombreuses unités monomères peut conduire à des **hauts polymères** ou **macromolécules** qui peuvent acquérir des propriétés rhéologiques les désignant pour un emploi comme matériau plastique, élastique ou filable. Parmi les polymères de haute masse moléculaire, on distingue les *polymères naturels* et les *polymères synthétiques*.

Les polymères synthétiques sont obtenus par addition les unes aux autres de très nombreuses molécules de monomères insaturés; il s'agit de la *polyaddition*, c'est par exemple le cas de la préparation du polychlorure de vinyle :

$$n\mathrm{CH_2{=}CH{-}Cl} \longrightarrow (\mathrm{-CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}{-}})_n$$

Le second mode d'obtention d'un polymère consiste à lier entre eux un grand nombre de monomères en éliminant par une réaction de condensation une petite molécule, le plus souvent l'eau. C'est par exemple le cas de la synthèse du Nylon 66 par *polycondensation* de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine :

$$\mathrm{HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \rightarrow}$$
$$\mathrm{{-}NHOC{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NHOC...}$$

Dans le cas de la polyaddition de monomères à double liaison du type $\mathrm{CH_2 = CH{-}R}$, dits monomères vinyliques, on peut imaginer deux types d'addition : l'*addition tête à queue,* dans laquelle le substituant R se trouve sur des atomes de carbone non contigus :

$$\mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}}$$

et l'addition *tête à tête* ou *queue à queue,* où les substituants R sont placés sur des carbones contigus.

$$\mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}}$$

Ce type d'enchaînement existe à l'état pur, mais surtout sous forme de disposition statistique des monomères.

On peut distinguer les **homopolymères** des **copolymères.** Dans les premiers, une seule espèce de monomère entre en jeu. Dans les seconds, il peut s'agir de deux ou de plus de deux monomères. Ainsi, le S.B.R., qui est le caoutchouc synthétique utilisé pour les pneus, est un copolymère de styrène et de butadiène.

Il existe plusieurs types de copolymérisation; si l'on désigne par X et Y deux monomères différents, on distinguera :

— les *copolymères alternés :*

—X—Y—X—Y—X—Y—X—Y—X—Y—X—Y—

— les *copolymères statistiques :*

—X—X—Y—Y—Y—Y—X—X—X—Y—X—Y—X—X—
Y—Y—Y—X—

— les *copolymères à blocs* ou *copolymères séquencés :*

—X—X—X—X—X—Y—Y—Y—Y—Y—Y—X—X—X—

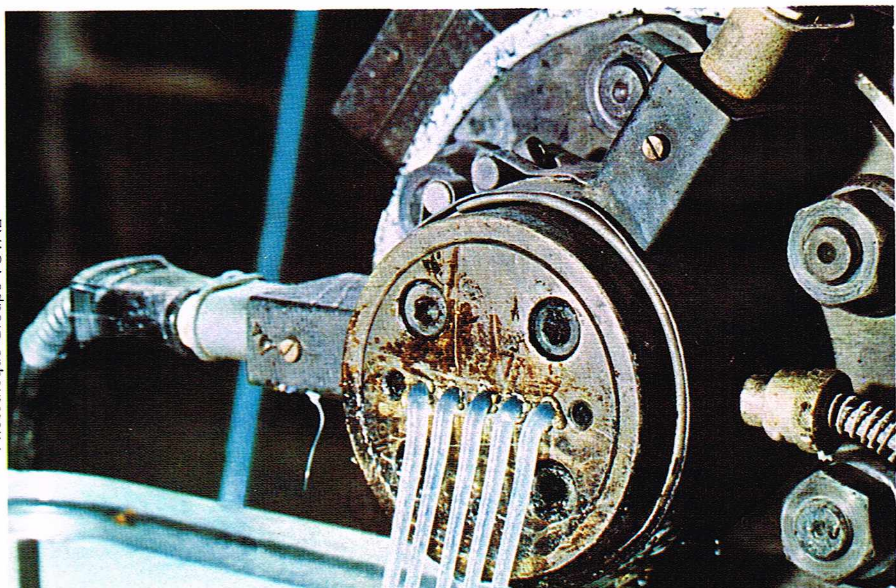
— enfin, les *copolymères greffés :*

```
X—X—X—X—X—X—X—X
   |         |
   Y         Y
   |         |
   Y         Y
   |         |
   Y         Y
```

Dans les polymères linéaires dans lesquels les chaînes macromoléculaires ne sont pas liées les unes aux autres par des liaisons chimiques, les forces de cohésion du type des forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les associations dipolaires créent des attractions mutuelles entre les macromolécules.

Lorsque l'on élève la température, l'agitation thermique des molécules de polymère devient plus importante que les forces de cohésion, et le plastique se déforme, il fond, et peut être extrudé, coulé, moulé, etc. Il s'agit de **polymères thermoplastiques.** Par ailleurs, si les forces d'attraction ne sont pas trop élevées, ces polymères peuvent être solubles dans certains solvants. La solution peut alors être employée pour faire des feuilles, des films, des revêtements et des fils. Il est possible de diminuer les forces de Van der Waals entre les chaînes de polymère en leur fixant des ramifications susceptibles de les éloigner les unes des autres. Ainsi, l'acétylation de la cellulose conduit à des acétates de cellulose thermoplastiques et solubles dans les solvants organiques.

▼ Une étape du traitement de* polymères thermoplastiques*; ici, extrusion du* P. E. G. *(polyéthylène greffé) effectué au laboratoire des plastiques et élastomères de Gonfreville.


Photothèque Groupe TOTAL

Au contraire, on cherche à augmenter les forces de Van der Waals dans le cas des fibres synthétiques, pour en augmenter la résistance à la traction. Dans ce cas, un étirement de la fibre a pour effet de rapprocher les chaînes macromoléculaires les unes des autres, et donc d'augmenter les forces de Van der Waals.

Certaines macromolécules ont leurs chaînes reliées les unes aux autres en de nombreux points par des liaisons chimiques. Le réseau ainsi formé rend le polymère infusible et insoluble. On dit que le **polymère** est **réticulé** ou **rétifié,** et, les liaisons entre chaînes étant appelées *cross-links* en anglais, on dit parfois que le **polymère** est **cross-linké.**

Les polymères thermoplastiques à chaînes isolées peuvent, sous l'influence de la chaleur, devenir partiellement cross-linkés grâce à des liaisons chimiques établissant des jonctions de part en part sur les chaînes. Si ces liaisons sont assez nombreuses, le polymère devient de plus en plus dur à mesure qu'on le chauffe, et cela de façon irréversible. On dit alors que le **polymère** est **thermodurcissable.** Dans le cas des élastomères, pour éviter un glissement excessif des chaînes les unes sur les autres, on les relie par un nombre limité de liaisons chimiques, le plus souvent grâce à des atomes de soufre. C'est la *vulcanisation,* dont l'effet le plus important est d'augmenter la résistance à la rupture.

Les principaux mécanismes de polymérisation

Les polyadditions sont catalysées par des acides, par des bases ou initiées par des générateurs de radicaux libres. Toutes ces polymérisations passent par trois étapes : l'*initiation,* la *propagation* et la *rupture.*

Polymérisation cationique

C'est le mécanisme de polymérisation qui entre en jeu chaque fois que l'on utilise un acide pour catalyser la polymérisation d'une oléfine. Par exemple, dans la polymérisation de l'isobutène en caoutchouc butyl en présence de chlorure d'aluminium, l'initiation consiste en l'addition d'un proton à l'isobutène :

$$\underset{\textit{isobutène}}{CH_2=C(CH_3)_2} + H^+ \rightarrow \underset{\textit{tertiobutyle}}{CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2}$$

Le *carbocation* tertiobutyle formé s'additionne à son tour à une autre molécule d'isobutène :

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2 + CH_2=C(CH_3)_2 \rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$$

et ainsi de suite ; la chaîne polymérique croît tant que son extrémité est activée par la présence du carbocation.

En fait, des réactions de *rupture de chaîne* limitent la masse moléculaire. Elles consistent soit en un transfert de la charge au catalyseur ou à une autre molécule, soit en la perte d'un proton avec formation d'une oléfine.

Ainsi, si la polymérisation de l'isobutène s'arrête au stade du dimère, ou forme après élimination d'un proton deux iso-octènes :

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_3 \nearrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_3 \searrow CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_3$$

Dans le cas pris ici comme exemple, la température a une grande influence sur les vitesses relatives de propagation et de rupture de chaîne, et, si l'on désire obtenir une macromolécule (caoutchouc butyl), on devra opérer à très basse température (— 100 °C) pour limiter les réactions de rupture. Par contre, on s'arrêtera facilement au dimère en opérant vers + 100 °C.

Les catalyseurs employés dans la polymérisation cationique sont soit des *acides de Brönsted* (acides sulfurique, phosphorique, etc.), soit des *acides de Lewis.*

Polymérisation anionique

La polymérisation anionique a été pratiquée à l'échelon industriel bien avant que l'on en connût le mécanisme intime. C'est en effet par un mécanisme anionique que la polymérisation du butadiène par le sodium est effectuée, et c'est le procédé que les Allemands ont utilisé durant la dernière guerre pour la synthèse du Buna.

Ici, c'est un *carbanion,* et non un carbocation, qui constitue l'extrémité active de croissance de la chaîne. En plus du sodium déjà cité, on peut ajouter parmi les catalyseurs de polymérisation anionique d'autres métaux alcalins tels que le *lithium* ou le *potassium,* des *composés organo-alcalins* (butyl-lithium), des *métaux alkyles* (complexe naphtalène-sodium) ou les *réactifs de Grignard.*

Un cas particulier de polymérisation anionique est celui des *« polymères vivants ».* Dans une polymérisation anionique, l'étape de rupture ne comporte que des transferts, et non des éliminations de H^+. Si l'on opère dans des milieux particulièrement purs où le transfert ne peut pas se faire sur une molécule étrangère, il n'y aura pas de rupture de chaîne. On pourra, connaissant la concentration en initiateur (naphtalène-sodium, par exemple) dans le monomère (styrène, par exemple) prévoir la masse moléculaire du produit obtenu. On pourra même, lorsque tout le monomère aura été consommé, ajouter un autre monomère et réaliser des copolymères séquencés, etc. Le « polymère vivant » en croissance est « tué » par addition d'eau ou d'alcool. La caractéristique essentielle de ces polymères est la courbe très étroite de répartition de leurs masses moléculaires : on dit qu'ils sont *monodispersés.* Malgré ses grandes qualités, ce type de polymérisation n'a pas encore eu les applications industrielles que connaissent les polymérisations cationiques et radicalaires.

Polymérisations radicalaires

Dans ce cas, la chaîne est initiée par un radical libre qui peut provenir de la molécule de monomère, activée thermiquement ou photochimiquement. Le plus souvent, on initie la réaction par des générateurs de radicaux libres (peroxydes organiques, diazoïques, etc.). L'initiation de la chaîne se fait par addition d'un radical R. à l'oléfine :

$$R. + CH_2=\underset{|\atop X}{CH} \rightarrow R-CH_2-\underset{|\atop X}{CH}.$$

La propagation de la chaîne résulte ensuite de l'addition du radical formé à une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite :

$$R-CH_2-\underset{|\atop X}{CH}. + CH_2=\underset{|\atop X}{CH} \rightarrow$$

$$R-CH_2-\underset{|\atop X}{CH}-CH_2-\underset{|\atop X}{CH}. \rightarrow$$

$$R-(CH_2-\underset{|\atop X}{CH})_n-CH_2-\underset{|\atop X}{CH}.$$

La terminaison de la chaîne peut se faire par toute réaction entraînant une recombinaison ou une dismutation des radicaux libres.

Par ailleurs, il peut y avoir transfert de l'activation radicalaire de la chaîne en croissance à d'autres molécules du milieu en polymérisation (solvant, monomère, chaîne macromoléculaire déjà formée, etc.). Il en résulte un abaissement de la masse moléculaire. Cela est mis à profit dans l'utilisation de régulateurs de polymérisation qui ont pour effet de maintenir la masse moléculaire à un niveau donné. Parmi les régulateurs utilisés, on peut citer les *mercaptans aliphatiques.* Mais le transfert de l'activation par un radical libre peut se faire sur une chaîne de polymère. Dans ce cas, il se greffe sur la chaîne principale des ramifications qui sont des chaînes polymériques résultant de la croissance sur le radical formé. Ces chaînes latérales ont un effet certain sur la densité du polymère et sur certaines de ses propriétés.

Polymérisations par complexes de coordination

Un certain nombre de complexes de coordination de métaux de transition permettent de polymériser les oléfines et les diènes conjugués. Leur caractéristique principale est de conduire à un enchaînement régulier dans l'espace des unités monomériques, donc à des *polymères stéréoréguliers*. On dit que ces catalyseurs sont *stéréospécifiques*.

Ce furent K. Ziegler, en Allemagne, et G. Natta, en Italie, qui mirent au point ces nouveaux catalyseurs et qui obtinrent pour cette découverte le prix Nobel de chimie en 1963. Il s'agit de catalyseurs formés *in situ* par action d'un sel de métal de transition sur un organo-métallique réducteur, le plus souvent un organo-aluminique. Par exemple, la réduction du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) par le triéthylaluminium $Al(C_2H_5)_3$ conduit à un complexe capable de polymériser les oléfines et les diènes conjugués.

La stéréosélectivité de ces catalyseurs et leur activité remarquable sont dues au fait que le monomère, activé dans la sphère de coordination du complexe, ne peut se lier au monomère précédemment inclus dans la chaîne polymérique que dans une position bien déterminée. Dans ce type de catalyse, l'activation de la réaction se fait au niveau de la liaison carbone-métal qui lie le dernier monomère entrant au catalyseur et non à l'extrémité de la chaîne. On a pu dire que, dans ces catalyseurs stéréospécifiques, la chaîne polymérique croît au niveau du complexe activant comme un cheveu sur un crâne. On conçoit que, si l'on pouvait être maître de l'encombrement stérique régnant autour du métal de transition, on pourrait à volonté réaliser telle ou telle structure polymérique.

Actuellement, un certain nombre de polymères réguliers ont pu être synthétisés, et même industrialisés pour certains d'entre eux. Le polyéthylène linéaire, c'est-à-dire dépourvu de tous branchements latéraux, a pu être synthétisé par K. Ziegler à la température et à la pression ordinaires. Puis, grâce aux travaux de G. Natta, on a pu synthétiser des polyoléfines stéréorégulières. Ce fut le cas du polypropylène. On remarque, lorsque l'on écrit la formule du polypropylène, qu'il existe dans la chaîne un atome de carbone sur deux qui est asymétrique :

$$-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-$$

Ces carbones asymétriques peuvent être disposés de façon régulière, soit tous identiques, avec les groupements CH_3 dirigés au-dessus du plan moyen de la chaîne principale — il s'agit du polypropylène **isotactique** — soit alternativement au-dessus et en dessous du plan de la chaîne — c'est le polypropylène **syndiotactique**. L'absence totale de régularité des carbones asymétriques de la chaîne principale conduit au polypropylène **atactique**.

Si l'on suppose la chaîne principale dans un plan, les polymères iso-, syndio- et atactiques peuvent être représentés comme le montre la figure ci-contre.

De même, la polymérisation stéréorégulière de diènes conjugués peut conduire aux enchaînements suivants :

$$\begin{array}{ccccc} (-CH_2 & & & & CH_2-)_n \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C=C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} (-CH_2 & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C=C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & CH_2-)_n \end{array}$$

polybutadiène-1,4 cis — *polybutadiène-1,4 trans*

$$\begin{array}{l}(-CH_2-CH-)_n,\\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; CH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; CH_2\end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\;\; CH_3 \\ \qquad\quad | \\ (-CH_2-C-)_n, \\ \qquad\quad | \\ \qquad\;\; CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\;\; CH_2\end{array} \qquad \begin{array}{l}(-CH_2-CH-)_n\\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; C-CH_3 \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; CH_2\end{array}$$

polybutadiène-1,2 — *polyisoprène-1,2* — *polyisoprène-3,4*

La plupart de ces polymères stéréoréguliers ont pu être synthétisés grâce aux catalyseurs complexes de coordination. Certains d'entre eux, comme le polyisoprène-1,4 cis, qui correspond à la liaison en 1,4 dans laquelle toutes les doubles liaisons de la chaîne sont en cis, correspondent exactement à la structure des produits naturels. Le polyisoprène-1,4 cis a la structure du caoutchouc naturel.

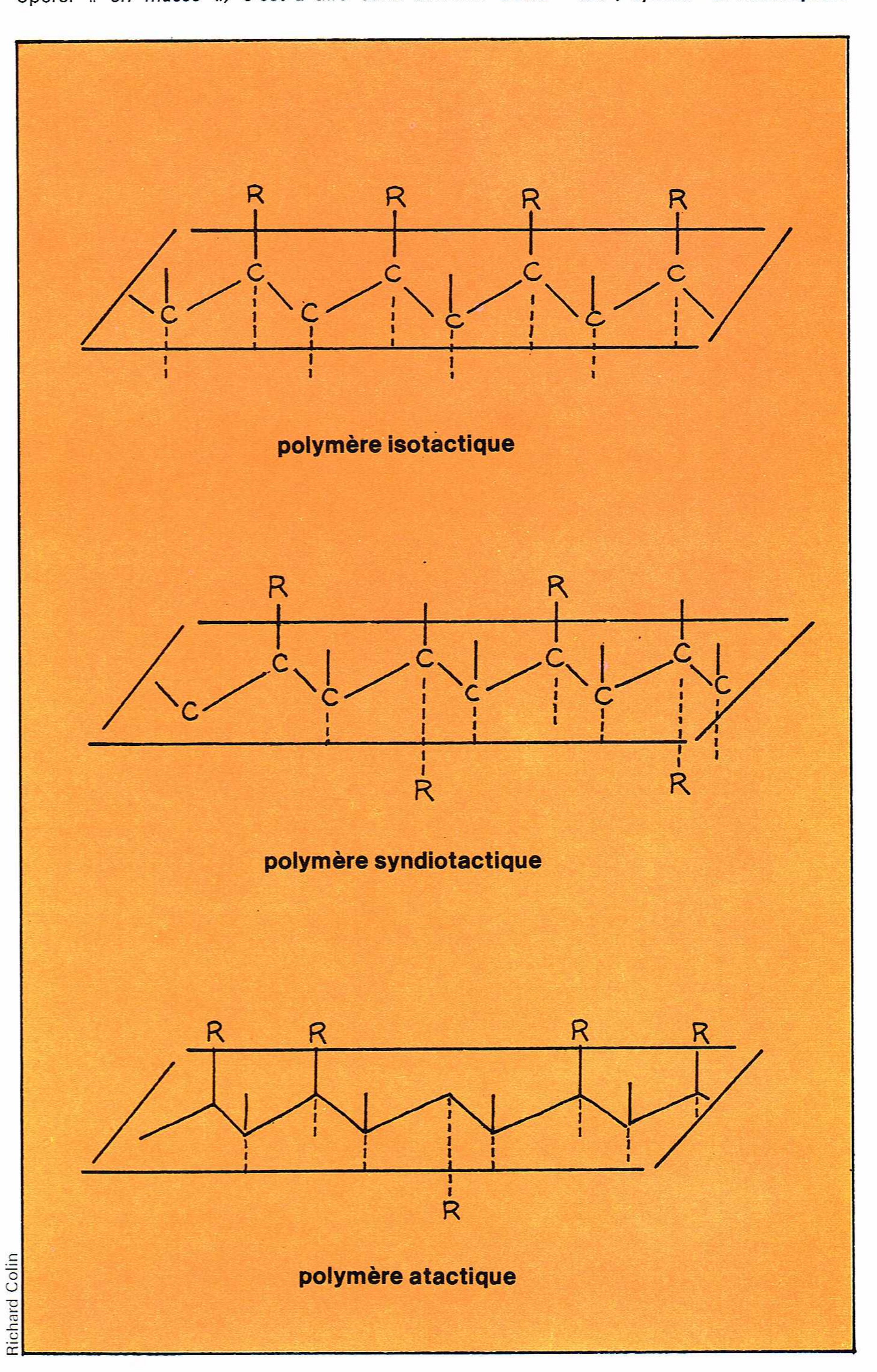
Malgré leurs nombreux avantages sur les catalyseurs ioniques ou radicalaires, les complexes de coordination présentent l'inconvénient d'être très sensibles aux impuretés, et plus particulièrement aux agents protoniques. Ces polymérisations exigent donc des monomères d'une pureté très élevée.

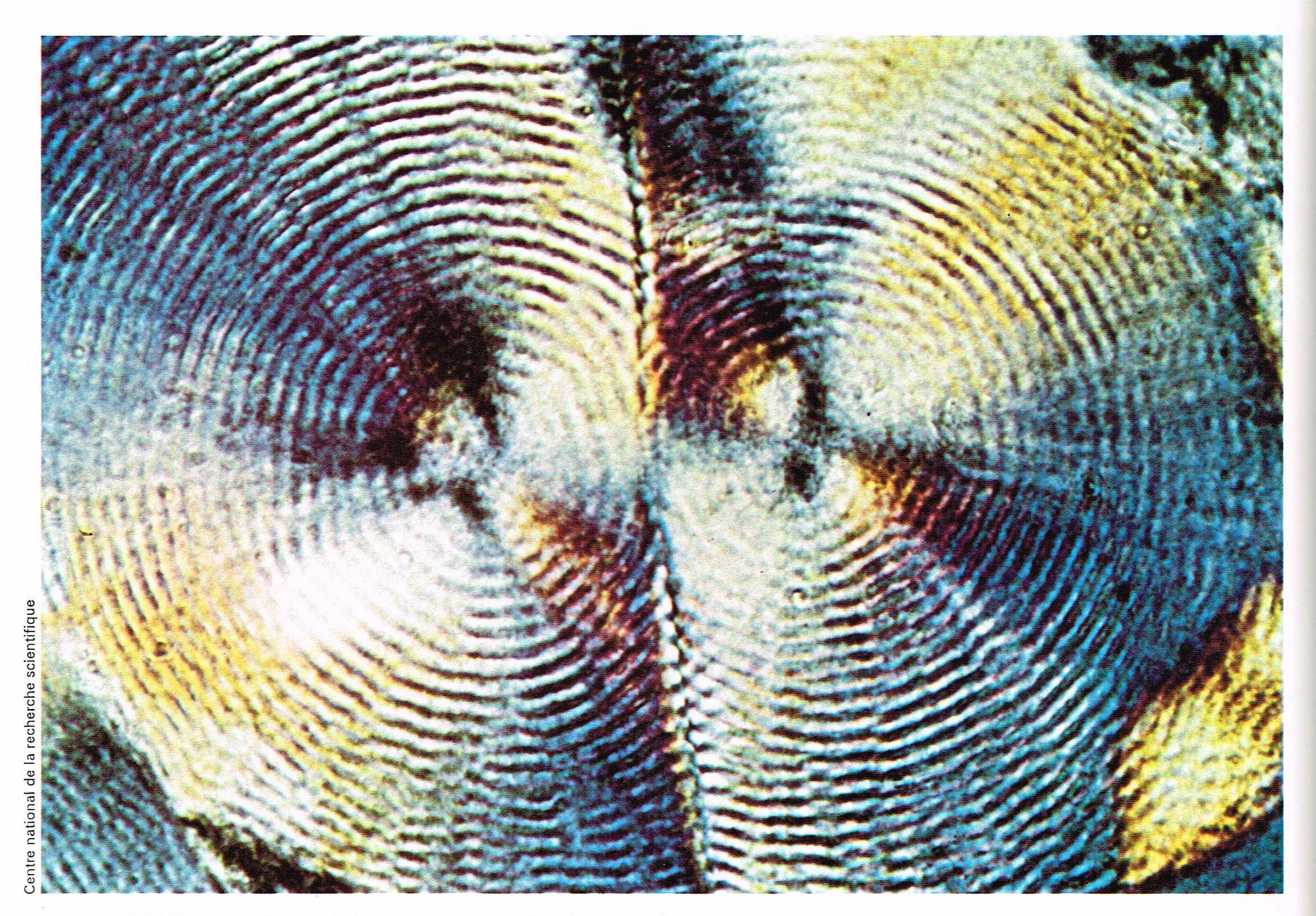
Les conditions de polymérisation

Les réactions de polyaddition sont fortement exothermiques et conduisent, à partir d'un monomère gazeux ou liquide, à un produit solide. Leur mise en œuvre implique donc des techniques particulières visant à éliminer le plus efficacement possible les calories du milieu réactionnel et à recueillir le plus aisément possible le solide formé.

La technique, en théorie la plus simple, consiste à opérer « *en masse* », c'est-à-dire sans solvant. Cette

▼ *Représentation schématique des* **polymères iso-, syndio- et atactiques.**




Centre national de la recherche scientifique

▲ ***Sphérolites annelés de* polyéthylène *(microphotographie en nicols croisés et en lumière polarisée).***

technique est surtout applicable lorsque l'exothermicité de la réaction n'est pas trop élevée et pour de petites pièces que l'on forme directement dans un réacteur qui est en même temps un moule. Par cette technique on peut aussi opérer en limitant la conversion en polymère et en l'éliminant en continu du milieu réactionnel. Cette technique nécessite évidemment une agitation, des moyens efficaces de séparation du polymère et de recyclage du monomère.

On peut aussi opérer *en solution.* Cette technique a l'avantage de faciliter l'évacuation des calories, mais elle présente l'inconvénient de l'élimination du solvant du polymère formé. L'élimination totale du solvant et son recyclage sont des opérations coûteuses.

Lorsque l'agent d'activation le permet (c'est le cas pour les polymérisations radicalaires initiées par des peroxydes), on peut opérer *en suspension* ou *en émulsion dans l'eau.* Dans ce cas, l'eau, grâce à sa grande capacité calorifique, évacue aisément les calories de la réaction, et le polymère est facilement récupéré sous forme solide. Dans certains cas, l'émulsion de polymère est directement utilisable. Les inconvénients de cette technique sont une contamination plus ou moins grande par l'agent émulsifiant et par les divers stabilisants qu'il est nécessaire d'ajouter pour maintenir une suspension ou une émulsion stables. Un cas particulier de la polymérisation en suspension est la *polymérisation en perles,* où les globules de monomères en suspension ont un diamètre de l'ordre du millimètre.

Avant d'aborder la description des principales macromolécules de synthèse, il est important de signaler que les polymères recueillis à la sortie du réacteur ne sont pas utilisables comme tels. Ils doivent être soumis à un certain nombre de traitements physiques et chimiques destinés à en améliorer les propriétés mécaniques, à les stabiliser vis-à-vis de l'oxydation, ou encore à les renforcer, etc.

Les matières plastiques

Les matières plastiques de polyaddition

Les polyoléfines

Polyéthylène

Le *polyéthylène* résulte de la polymérisation de l'éthylène. Il existe deux procédés principaux.

Le *procédé à haute pression* fournit le *polyéthylène haute pression,* encore appelé *polyéthylène basse densité* (L. D. P. E. = Low Density Polyethylene). Il s'agit d'un polymère branché, obtenu à très haute pression (1 000 à 3 000 atm) et à haute température (250 °C). Des traces d'oxygène sont utilisées pour initier la polymérisation radicalaire par formation de peroxydes. Le polyéthylène est un polymère partiellement cristallin qui fond à 115 °C et dont la densité est de 0,91-0,94. Cette densité, plus faible que celle du polyéthylène à chaîne régulière que l'on obtient à basse pression, est due à l'existence de branchements latéraux qui ne permettent pas aux chaînes d'être retenues par des forces de cohésion élevées. Le polyéthylène basse densité a des propriétés mécaniques qui le situent entre des polymères rigides comme le polystyrène et des polymères souples comme les vinyliques. Ses principaux emplois sont la fabrication de feuilles et de films destinés à l'emballage, à la protection de certains aliments, à l'agriculture, etc. On en fait des objets moulés par injection, des isolants pour fils et câbles électriques, des revêtements, des bouteilles et des tuyaux.

Le *polyéthylène haute densité* est obtenu à *basse température* et à *la pression ordinaire,* en présence de catalyseurs du type Ziegler-Natta. Il est fortement cristallin, et sa densité est de 0,95-0,97, d'où son nom de polyéthylène haute densité (H. D. P. E. = High Density Polyethylene). On l'utilise surtout en moulage par injection. On en fait des bouteilles, des tuyauteries et aussi des fibres.

Polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine dont le développement est relativement récent et qui doit aux catalyseurs de Ziegler-Natta d'avoir été synthétisée. Il est en effet impossible par voie radicalaire ou ionique d'obtenir un polymère du propylène de haute masse moléculaire. Le polypropylène commercial est le polymère isotactique. La présence de groupements méthyle tous les deux atomes de carbone de la chaîne principale augmente par rapport à l'éthylène son aptitude à la dégradation en présence de lumière et à la chaleur; on doit donc y adjoindre des antioxydants. On peut fabriquer à partir de polypropylène des pièces moulées par injection ou par soufflage. On en fait en particulier des bouteilles. On peut aussi en faire des films. Il peut être extrudé sous forme de tuyaux, mais ce qui le différencie le plus du polyéthylène est la possibilité d'en faire des fibres ou des filaments utilisés pour les tapis, les brosses, les cordages, etc. C'est le plus léger des polymères ; sa densité est de 0,90.

Polystyrène

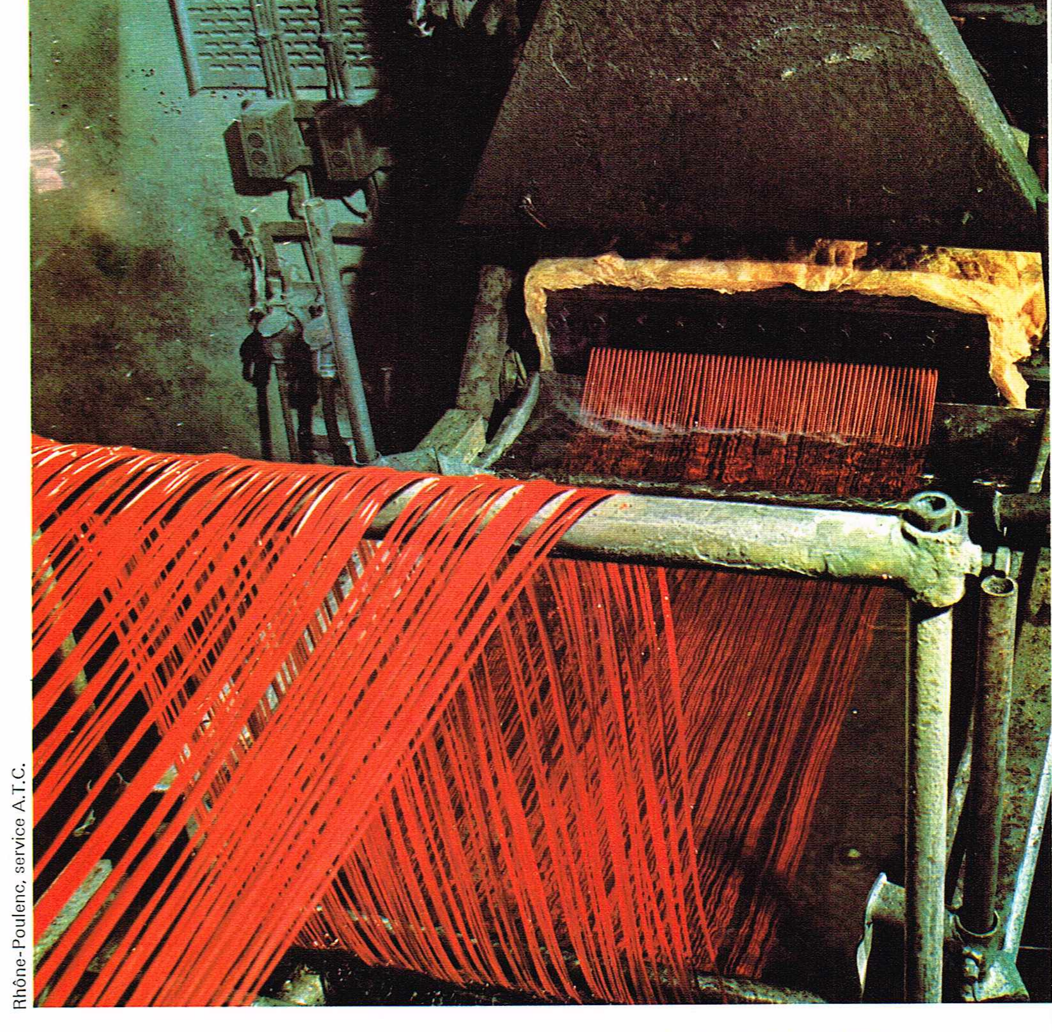
Le polystyrène résulte de la polymérisation du styrène par un processus radicalaire en suspension ou en masse, en présence d'un peroxyde. Il s'agit d'un polymère atactique. On peut préparer grâce aux catalyseurs Ziegler du polystyrène isotactique, mais ce polymère présente peu d'avantages par rapport au précédent malgré sa température de fusion cristalline élevée (240 °C). En effet, le polystyrène atactique du commerce ou isotactique a le défaut d'être cassant. Il doit cette fragilité au fait que sa température de transition vitreuse est de 80 °C. A cette température, les molécules, dans un état vitreux et donc cassant, se transforment en une structure plus ordonnée, et à la température de fusion cristalline, les parties ordonnées, donc cristallines, du polymère fondent ; mais comme on utilise le plus souvent ce polymère en dessous de sa température de transition vitreuse, il est cassant, et, d'autre part, il subit à cette température une transformation qui interdit, par exemple, de l'utiliser dans l'eau bouillante ou de le stériliser.

Ce matériau plastique est, malgré cet inconvénient, très utilisé pour toutes les applications où les pièces moulées ne nécessitent pas une grande résistance aux chocs, à la flexion ou à la température. On en fait en particulier des boîtiers, des pièces d'appareils électroménagers, des jouets et d'autres articles qui bénéficient du prix de revient assez bas de ce polymère. Mais on peut conférer au polystyrène une certaine résistance à la chaleur et au choc en le copolymérisant avec d'autres monomères. Ainsi, la copolymérisation du styrène avec 30 % d'acrylonitrile fournit un produit qui résiste à la déformation jusqu'à 90-92 °C et dont la résistance au choc est aussi supérieure. On fabrique aussi des terpolymères acrylonitrile-butadiène-styrène qui sont des copolymères de styrène et d'acrylonitrile modifiés par un élastomère de butadiène et désignés par le sigle ABS. D'autres monomères sont susceptibles de modifier les propriétés du polystyrène, citons par exemple le méthacrylate de méthyle qui confère au polystyrène une meilleure résistance aux agents atmosphériques. La copolymérisation avec de l'anhydride maléique fournit un copolymère résistant aux solvants et à la chaleur. Outre les multiples modifications que l'on peut faire subir au polystyrène en formant des copolymères, on peut préparer du *polystyrène expansé* en soufflant un gaz inerte dans une masse de polymère fondu. Ce produit, très léger, est un excellent matériau pour l'isolation thermique et phonique et pour l'emballage d'appareils délicats.

Dans la gamme des produits que l'on peut obtenir à partir de styrène, on peut aussi réaliser la copolymérisation du styrène avec le divinylbenzène :

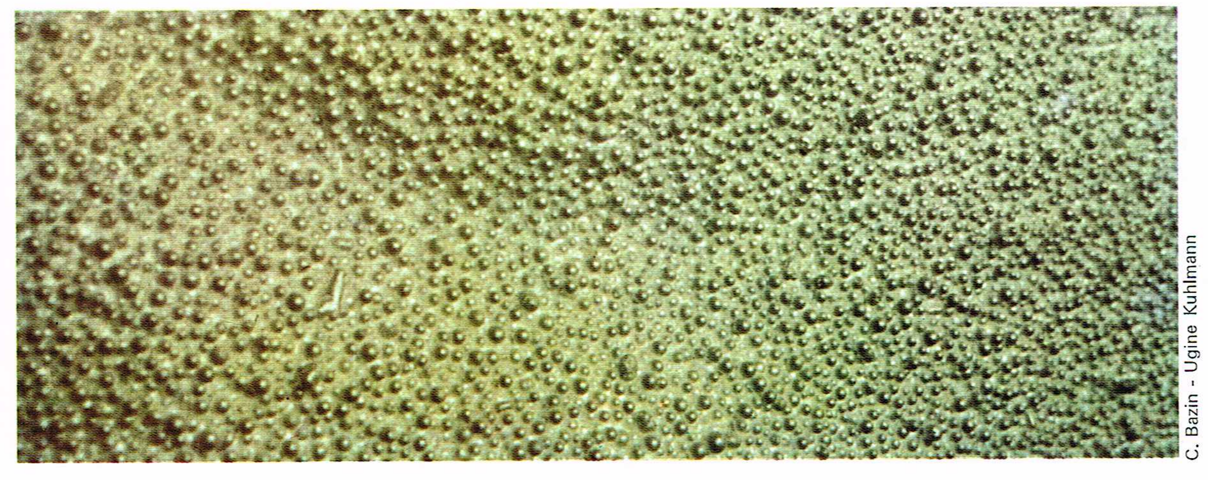
$$CH_2 = CH—C_6H_4—CH = CH_2.$$

Il suffit de très peu de cette substance (quelques %) pour obtenir un produit réticulé devenu insoluble, non thermoplastique, dur et cassant. Par sulfonation ultérieure, on obtient une résine qui, sous forme de petites sphères, est utilisée comme *résine échangeuse d'ions.*



Rhône-Poulenc, service A.T.C.

▲ ***Le polystyrène** résulte de la polymérisation du styrène par un processus radicalaire en suspension ou en masse, en présence d'un peroxyde. Ce matériau plastique est utilisé pour toutes les applications ne nécessitant pas une grande résistance aux chocs, à la flexion ou à la température.*



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

◄ ***Polystyrène pré-expansé :** on peut préparer du polystyrène expansé en soufflant un gaz inerte dans la masse de polymère fondu.*

▶ *Le* polychlorure de vinyle *est utilisé en moulage et en extrusion; ici, des bouteilles en* P. V. C. *pour le conditionnement de certains liquides.*



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

Les polymères vinyliques

Ce sont des polymères formés par la polyaddition de monomères présentant le groupement vinyle $CH_2 = CH—$ lié à un groupement non hydrocarboné. Le plus important d'entre eux, par les tonnages de production actuelle, est le polychlorure de vinyle.

Polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle est obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle $CH_2 = CH—Cl$. On le désigne parfois par le sigle P. V. C. qui correspond aux trois premières lettres de son nom anglais : Polyvinyl Chloride.

Le monomère est un gaz qui bout à — 14 °C; la polymérisation peut s'effectuer soit en suspension, soit en émulsion, soit en solution.

Dans la polymérisation en suspension, on disperse dans de l'eau des particules sphériques du monomère de dimension assez importante (de l'ordre du millimètre). Le produit après polymérisation et séchage est constitué par des granules.

Lorsque l'on opère en émulsion (grâce à l'emploi d'agents émulsifiants), le polymère après séchage est constitué par une poudre fine.

En solution, le monomère se transforme en polymère; celui-ci est commercialisé en solution, ou on élimine le solvant pour recueillir le polymère qui est séché et transformé en pastilles.

Le polychlorure de vinyle est un polymère peu cristallin en raison de la nature non régulière de sa structure moléculaire. Il est relativement instable à la chaleur et à la lumière et nécessite des agents stabilisants. Sa décomposition thermique libérant de grandes quantités d'acide chlorhydrique, il pose des problèmes pour l'incinération des ordures ménagères.

Il existe plusieurs types de polychlorure de vinyle : le *P. V. C. rigide* ou *non plastifié* et le *P. V. C. plastifié*, beaucoup plus souple. Dans le P. V. C. plastifié, on ajoute au polymère un ester comme le phtalate d'octyle ou le phtalate d'éthylhexyle, qui, en éloignant les chaînes polymériques les unes des autres, rendent le polymère plus souple. Le polychlorure de vinyle existe aussi sous forme de copolymères avec l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

Le polychlorure de vinyle est utilisé en moulage et en extrusion. Il est employé pour faire des tubes pour le passage des câbles souterrains, pour réaliser des disques phonographiques, des tuyaux d'arrosage, des tissus imperméables, des revêtements de sols, et aussi pour faire des bouteilles pour le conditionnement de certains liquides.

Polyacétate de vinyle

Le polyacétate de vinyle est obtenu par polymérisation radicalaire en masse, en solution, en suspension ou en émulsion, de l'acétate de vinyle :

$$n\ CH_3—COO—CH = CH_2 \rightarrow (—\underset{\underset{\underset{\underset{\Large CH_3}{|}}{C = O}}{|}}{\underset{|}{\overset{}{CH}}}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!—CH_2—)_n$$

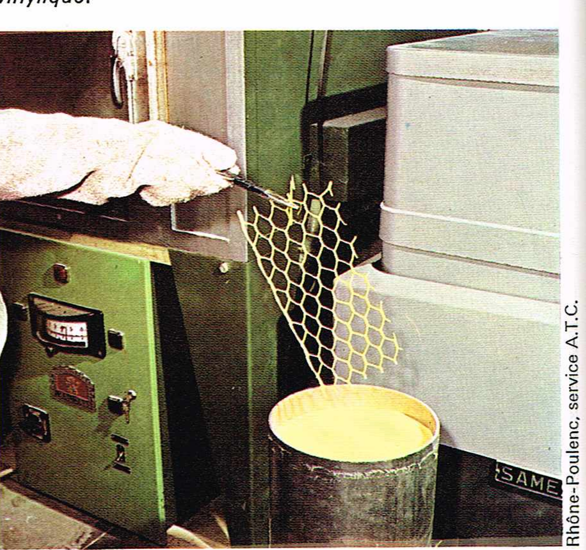
(le groupement CH est relié à O, lui-même relié à C = O, lui-même relié à CH_3)

Le polymère est utilisé pour la fabrication de peintures, sous forme d'émulsions dans l'eau. On l'utilise aussi dans les adhésifs. C'est aussi le point de départ de la fabrication de deux polymères que l'on ne peut pas obtenir directement : l'*alcool polyvinylique* et l'*acétal polyvinylique*.

▼ *A gauche, objets en* Plexiglas, *nom commercial du* polyméthacrylate de méthyle, *dont la principale propriété est la transparence. A droite, application du* P. V. C. *par fluidisation.*



I.G.D.A. - Martini



Rhône-Poulenc, service A.T.C.

L'*alcool polyvinylique* est obtenu par alcoolyse du polyacétate de vinyle :

$$\underset{\displaystyle |\atop O{-}CO{-}CH_3}{(-CH_2-CH-)_n} + n\,CH_3OH \rightarrow \underset{\displaystyle |\atop OH}{(-CH_2-CH-)} + n\,CH_3-\underset{\displaystyle \|\atop O}{C}-O-CH_3$$

L'alcool polyvinylique n'est pas thermoplastique ; il se décompose au moment de la fusion par perte d'eau. A ce titre, il est utilisé comme agent épaississant dans différentes émulsions. On peut aussi utiliser l'alcool polyvinylique pour faire des fibres textiles. Le polymère est filé à partir d'une solution aqueuse et immédiatement traité par une solution acide contenant du formol. La formation de groupes formal par réaction du formol sur deux fonctions alcool voisines a pour effet de rendre le polymère insoluble. Il suffit que le tiers environ des groupements OH subissent cette réaction pour que la fibre devienne totalement insoluble. Cependant, cette fibre conserve pour l'eau une grande affinité qui lui assure des applications voisines de celles du coton.

Un autre débouché de l'alcool polyvinylique est la fabrication d'*acétals polyvinyliques*, et en particulier du *polyvinylbutyral*. Ce polymère est obtenu en traitant l'alcool polyvinylique par le butyraldéhyde en présence d'acide sulfurique : par réaction avec deux fonctions alcools voisines, il se forme un acétal cyclique :

$$(-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop OH}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop OH}{CH}-)_n + n\,C_3H_7CHO \rightarrow$$

$$(-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop O}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop O}{CH}-)_n \quad \text{(les deux O liés à un même } \underset{\displaystyle |\atop C_3H_7}{CH}\text{)}$$

Le polyvinylbutyral est utilisé dans la fabrication des vitres de sécurité pour l'automobile. On interpose une pellicule de ce polymère entre deux feuilles de verre et on presse en chauffant pour assurer l'adhésion parfaite.

Les résines acryliques

Il s'agit de composés polymériques pouvant avoir des propriétés très différentes les unes des autres (matières plastiques transparentes, fibres textiles, revêtements, huiles synthétiques). Le point commun est le monomère qui dérive de l'acide acrylique : $CH_2=CH-COOH$. On distinguera :

— les acrylates $CH_2=CH-COOR$

— les méthacrylates $CH_2=\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{C}-COOR$

— et l'acrylonitrile $CH_2=CH-C\equiv N$.

Polyacrylonitrile

Le polymère de l'acrylonitrile est surtout utilisé comme fibre textile, ainsi que nous le verrons plus loin. En copolymérisation avec le styrène seul ou avec le styrène et le butadiène, il donne des matières plastiques (résines de polystyrène modifiées ou résines ABS), comme on l'a vu précédemment. On le retrouvera aussi dans les élastomères (caoutchouc nitrile).

Polyméthacrylate de méthyle

C'est un plastique transparent, incolore, obtenu par polymérisation en masse ou en suspension en présence de peroxydes ou d'initiateurs diazoïques. C'est un polymère atactique et amorphe. On sait préparer les structures iso- et syndiotactiques, mais elles n'ont pas d'application industrielle. La principale propriété du polyméthacrylate de méthyle (commercialisé sous le nom de Plexiglas) est sa transparence et son absence totale de coloration. Une autre de ses propriétés, mais qui n'a pas d'application pratique, est que la chaleur le dépolymérise avec régénération du monomère. Il a de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, mais son principal défaut est sa faible résistance à l'abrasion.

L'automobile utilise beaucoup de ce polymère pour les feux de position et de signalisation, et les cadrans de tableau de bord. On l'utilise aussi pour des panneaux décoratifs, pour l'éclairage intérieur, etc.

On utilise le méthacrylate de méthyle en copolymérisation avec le styrène ou l'α-méthylstyrène pour obtenir des matières plastiques de qualités intermédiaires entre ces deux types de polymères mais moins chères que le polyméthacrylate de méthyle.

Polycyanoacrylate de méthyle

Le cyanoacrylate de méthyle $CH_2=\underset{\displaystyle |\atop CN}{C}-COOCH_3$ est utilisé comme adhésif très puissant. Lorsque l'on applique entre deux pièces à coller une mince couche de ce monomère, sous l'influence catalytique de l'humidité, il polymérise et crée entre les deux surfaces en contact des forces de cohésion extrêmement élevées.

Les autres matières plastiques de polyaddition

Les polymères peuvent résulter de la polyaddition de composés à double liaison carbone-oxygène, d'époxydes, ou de lactames.

Polyoxyméthylène ou polyformaldéhyde

Le polyoxyméthylène est une résine partiellement cristalline obtenue par polymérisation de l'aldéhyde formique :

$$n\,HCHO \rightarrow (-CH_2-O-)_n$$

Le mécanisme de la polymérisation est anionique, les catalyseurs sont nombreux (amines, phosphines, etc.), et le polymère doit être stabilisé par action de l'anhydride acétique qui, en acétylant ses groupes terminaux, évite la dépolymérisation du produit avec régénération du monomère. C'est un polymère d'une très grande dureté, d'une grande stabilité dimensionnelle, ayant en outre une excellente résistance à l'abrasion et à la corrosion, et qui peut remplacer les métaux dans certaines applications. Il est commercialisé sous le nom de résine Delrin.

Polyoxyde d'éthylène

On l'obtient par polymérisation de l'oxyde d'éthylène en présence de catalyseurs acides :

$$n\,\underset{\displaystyle \diagdown\!\!\diagup \atop O}{CH_2-CH_2} \rightarrow (-O-CH_2-CH_2-)_n$$

C'est un polymère thermoplastique, ayant d'excellentes propriétés mécaniques, et soluble dans l'eau. On utilise ce polymère dans les applications où la solubilité dans l'eau doit être associée à l'aptitude à former des films ou à épaissir un milieu liquide. On l'utilise comme épaississant et stabilisant dans les pâtes et les adhésifs.

Polylactames

Nous verrons ces polymères dans le chapitre des fibres synthétiques. Le cycle lactame s'ouvre sous l'influence d'une base et donne un polyamide. La réaction, d'une manière générale, peut s'écrire :

$$n\left[\begin{array}{l} C=O \\ | \\ NH \end{array}\right. \longrightarrow (-CO\!-\!-NH-)_n$$

Les matières plastiques de polycondensation

Les matières plastiques de polycondensation résultent d'une réaction entre groupes terminaux de monomères difonctionnels avec l'élimination d'une molécule d'eau. En général, on utilise deux types de monomères, l'un et l'autre comportant deux groupes terminaux identiques. Mais on peut utiliser un seul monomère dont les deux extrémités portent des fonctions différentes. Si les deux monomères ne comportent que les deux fonctions réactives de leurs extrémités, le polymère est linéaire, mais si l'un au moins des monomères comporte plus de deux groupements réactifs, il peut se produire des réticulations entre chaînes.

Il existe de nombreuses matières plastiques que l'on peut obtenir par polycondensation ; nous n'en traiterons que quelques exemples.

▶ *Unités de fabrication des matières premières pour mousses de* **polyuréthannes.**

Les résines phénoliques

Elles sont produites par la polycondensation du phénol et du formol catalysée par les acides ou par les bases. Ce sont des résines thermodurcissables. Dans un premier temps, la polycondensation conduit à une chaîne linéaire où des positions libres sur les noyaux benzéniques en ortho et en para permettent une réaction ultérieure avec le formol. On peut charger ces résines avec des pigments, des charges diverses, et il est en outre possible d'opérer leur polycondensation en deux étapes, grâce à l'addition d'hexaméthylènetétramine. Dans une première étape, le formol libre réagit avec le phénol, puis l'addition d'hexaméthylènetétramine permet la réticulation grâce au formol qu'elle libère par chauffage.

Les résines formo-phénoliques sont utilisées pour la fabrication d'objets moulés divers. On peut encore améliorer leurs propriétés en leur ajoutant des charges diverses comme la fibre de verre, l'amiante, etc. On a proposé l'utilisation des résines formo-phénoliques pour le revêtement des cônes de fusées, qui, au moment du retour dans l'atmosphère terrestre, subissent, pendant une durée très brève, des élévations de température très importantes. La plupart des matériaux thermorésistants ne tiennent pas à ces températures, les céramiques fondent, les métaux se vaporisent; par contre, ces polymères, en se décomposant, créent un écran protecteur contre les radiations thermiques.

On utilise aussi, et c'est là une de leurs principales applications, les résines phénol-formol comme colles et adhésifs. On les utilise en particulier pour le bois contreplaqué et pour les panneaux en aggloméré.

Les résines urée-formol et mélamine formol

Ces polymères, parfois groupés sous le nom d'*aminorésines*, sont les produits de réaction de l'urée, ou de la mélamine avec le formol.

Dans le cas de l'urée, la polycondensation donne un réseau tridimensionnel :

$$CO(NH_2)_2 + 2HCHO \rightarrow -NH-CO-\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_2 \atop \displaystyle |}{N}-CH_2-$$

avec de la mélamine (trimère de la cyanamide), on a :

$$C_3N_3(NH_2)_3 \text{ (cycle triazine : 3 C–}NH_2\text{, 3 N)} + HCHO \rightarrow$$

$$-NH-C_3N_3(-NH-)-NH-CH_2-$$

(cycle triazine dont les trois atomes de carbone portent respectivement —NH—, —NH—CH₂— et —NH— vers le bas)

Ces matières plastiques présentent sur les résines formo-phénoliques l'avantage d'être incolores et de pouvoir être teintées grâce à des pigments appropriés. Leurs propriétés mécaniques sont supérieures à celles des résines formol-phénol. On les utilise surtout pour faire des objets moulés.

Les polyuréthannes

Ce sont des polymères caractérisés par le groupement :

$$-NH-\overset{\displaystyle O \atop \displaystyle \|}{C}-O-$$

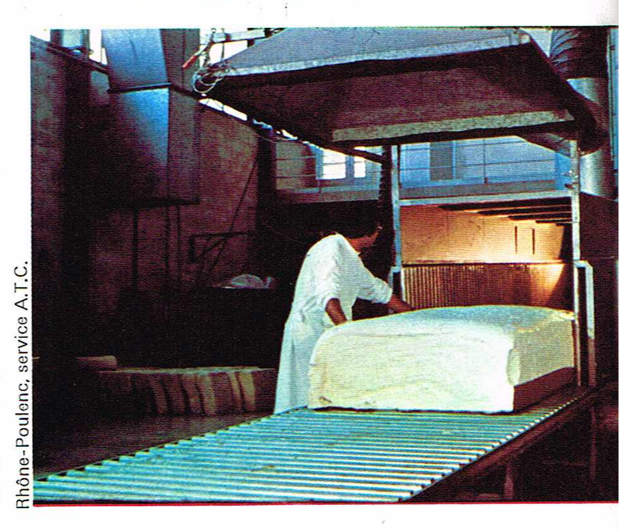
qui se forme lorsque l'on fait agir un di-isocyanate sur un glycol :

$$n\, O=C=N-X-N=C=O + n\, HO-Y-OH \rightarrow (-OCONHXNH-COOY-)_n$$

Ces polymères peuvent conduire à des fibres, des élastomères et des mousses. Les mousses de polyuréthannes sont formées en incorporant de l'eau au moment de la polymérisation. L'eau réagit sur l'acide carbamique formé intermédiairement, et il se dégage du gaz carbonique qui transforme la masse du polymère en une mousse légère et souple. On peut, selon le type de polymère utilisé et l'importance de la réticulation, obtenir des mousses souples ou rigides. Les mousses de polyuréthanne souples trouvent des applications de plus en plus nombreuses dans les coussins, banquettes de voitures, etc. Les mousses rigides sont utilisées pour l'isolement thermique, pour augmenter la flottabilité des embarcations, etc.

Les polymères de silicones

Ce sont des polymères dont la chaîne principale est formée de liaisons siloxane : —Si—O—Si— analogues à celles que l'on trouve dans les silicates. Cette analogie explique la tenue des silicones à la chaleur. Sur les atomes de silicium sont fixés des groupements hydrocarbonés, le plus souvent méthyle ou phényle. Les mono-



▶ *Atelier des applications de* **polyuréthannes;** *ces polymères peuvent conduire à des fibres, des élastomères et des mousses. Ici, un bloc de polyuréthanne.*

Rhône-Poulenc, service A.T.C.

C. Bazin - Ugine Kuhlmann

mères des silicones sont des chloro-organosilanes du type R_2SiCl_2 ; on utilise aussi, pour bloquer les chaînes et stabiliser les masses moléculaires R_3SiCl et pour créer des branchements et des réticulations, $RSiCl_3$. La synthèse de ces monomères est très onéreuse, bien que partant d'un matériau bon marché, le sable (SiO_2). La silice doit être d'abord transformée en silicium à la température de l'arc électrique, puis le silicium transformé en alkylchlorosilane, soit directement à 250 °C en présence de catalyseur par action de CH_3Cl, soit, dans le cas des phénylchlorosilanes, en passant par les composés organomagnésiens. On distingue les huiles de silicones obtenues par hydrolyse des diméthylchlorosilanes et polycondensation des diméthylsilanediols résultants :

$$Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl \xrightarrow{H_2O} HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}\ O-\right]_n-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_3$$

Les chaînes sont stabilisées aux extrémités par des triméthylchlorosilanes. Ces huiles résistent à plus de 200 °C, et leur viscosité varie peu avec la température. On les utilise aussi comme agents antimousse et comme agents de démoulage. Par addition de savons métalliques, on en fait des graisses. Les élastomères de silicone ont la même structure moléculaire que les huiles, mais leur masse moléculaire est plus élevée. Ces élastomères conservent leur élasticité jusqu'à environ — 100 °C. On les renforce parfois par de la silice en poudre. Les résines de silicones, réticulées par chauffage entre 150 et 250 °C, peuvent supporter en continu des températures de 180 °C, et pendant quelques instants des températures atteignant 350 °C. On les utilise comme isolants électriques, on en fait des peintures et des vernis, enfin on les utilise comme agents hydrofuges, pour les tissus par exemple.

Les polycarbonates

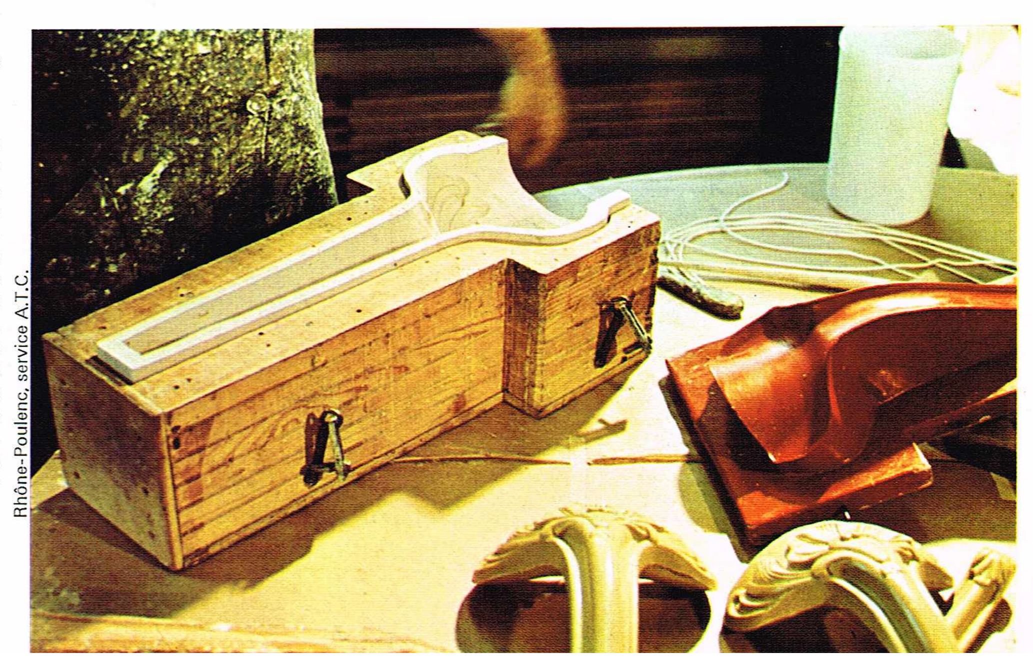
Ce sont des polyesters obtenus par action du phosgène sur le bisphénol A, en présence de soude ou de pyridine :

$$nCOCl_2 + nHO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH \xrightarrow{-2n\ HCl}$$

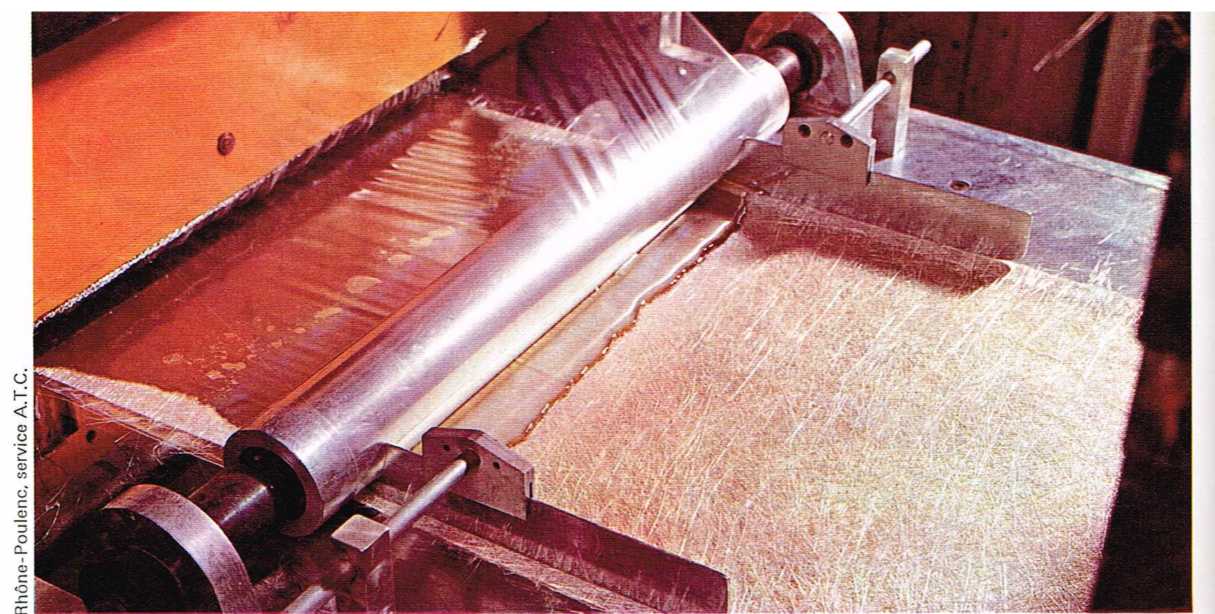
$$-\left[-O-COO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\right]-$$

Ce sont des résines thermoplastiques transparentes ayant une bonne résistance aux chocs et à la chaleur, une bonne stabilité dimensionnelle et qui sont self-extinguibles. On en fait surtout des pièces mécaniques, et on les utilise dans l'industrie électrique.

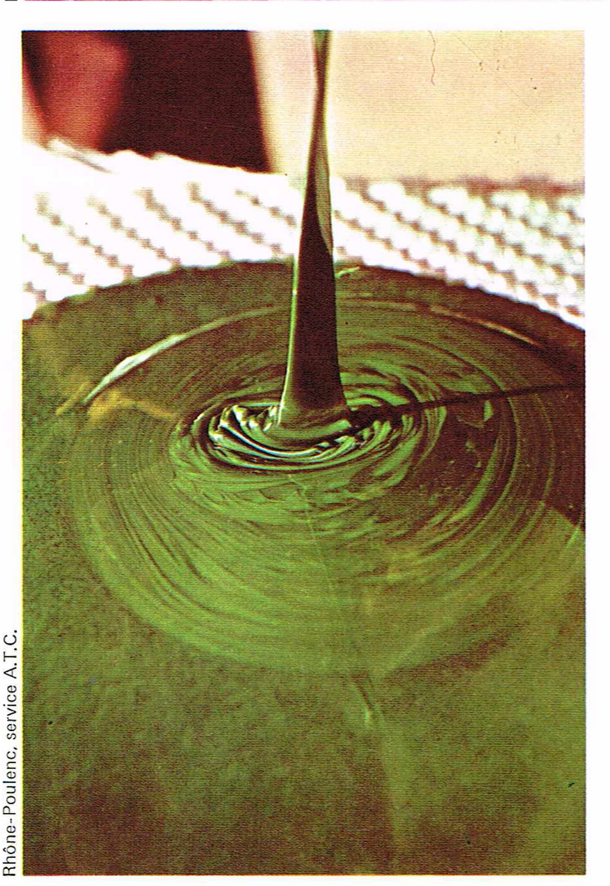
▼ Les élastomères de silicone conservent leur élasticité jusqu'à environ — 100 °C. On les utilise comme isolants électriques, agents hydrofuges, etc. ; on les façonne également en moules.



Rhône-Poulenc, service A.T.C.


Rhône-Poulenc, service A.T.C.

▶ *Atelier pilote de* polyester *stratifié préimprégné.*


Rhône-Poulenc, service A.T.C.

▶ *Les* résines polyesters *sont généralement renforcées par la fibre de verre et ont permis la création d'un matériau nouveau qui réunit l'inaltérabilité de l'acier inoxydable, la légèreté de l'aluminium et la translucidité du verre : on en fait des toitures, des carrosseries, des coques de bateaux, etc.*

Les résines époxydes

Ce sont des polyéthers mais elles doivent leur nom à l'un des monomères qui leur donne naissance, l'*épichlorhydrine* $\mathrm{Cl{-}CH_2{-}\underbrace{CH{-}CH_2}_{O}}$ qui est un époxyde ; l'autre monomère est le *bisphénol A*.

On utilise un excès d'épichlorhydrine et on opère en milieu basique. On obtient un produit du type :

Selon la valeur de *n*, il s'agit d'un liquide visqueux ou d'un solide à haut point de fusion. Ces résines peuvent être réticulées et rendues infusibles et insolubles par l'addition d'amines et de polysulfures de basse masse moléculaire (résines Araldite, Épikote, Épon, etc.). On les utilise comme adhésifs et comme matière plastique chargée avec de la laine de verre dans les installations électriques, par exemple.

Les résines polyesters

Ce sont des matières plastiques résultant de la polycondensation d'un diacide avec un diol. On distingue les polyesters linéaires thermoplastiques, les polyesters linéaires insaturés, et par conséquent réticulables, enfin, les polyesters tridimensionnels.

Dans la première catégorie, on peut citer le polytéréphtalate d'éthylène glycol dont il sera question à propos des fibres textiles et qui résulte de l'action du téréphtalate de méthyle sur le glycol. On en fait des films extrudés qui, refroidis rapidement et ensuite orientés dans deux directions, ont d'excellentes propriétés mécaniques. On les utilise dans les bandes magnétiques.

Les polyesters insaturés résultent de l'utilisation de diacides insaturés comme l'anhydride maléique. On réalise une solution dans le styrène d'un polyester insaturé, par exemple, un polymaléate, polyphtalate d'éthylène glycol. On réalise ensuite la copolymérisation des groupements non saturés du polyester avec le styrène, et cela grâce à l'addition d'un peroxyde. Cette polymérisation peut être réalisée à la température ordinaire en ajoutant du naphténate de cobalt.

Ces polyesters sont généralement renforcés par de la laine de verre ou des tissus de verre. On les utilise dans l'automobile, pour réaliser des coques de bateaux de petite taille, etc.

Les polyesters tridimensionnels sont obtenus par polycondensation de polyols et de polyacides, dont au moins l'un des deux est porteur de plus de deux fonctions.

Les résines glyptal ou glycérophtaliques

Elles sont obtenues par polycondensation de la glycérine avec l'anhydride phtalique. On utilise ces résines dans les peintures dites glycérophtaliques. Les résines glycérophtaliques sont voisines des *résines alkydes,* dans lesquelles, outre la glycérine et l'anhydride phtalique, on trouve comme monomères d'autres diacides, tels les acides isophtalique, maléique, adipique, succinique, et d'autres polyalcools comme le pentaérythritol.

▼ *Formule linéaire d'une* résine époxyde.

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2-\left[O-C_6H_4-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2\right]_n-O-C_6H_4-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$$

Richard Colin

Les fibres textiles

Les textiles obtenus par voie chimique comprennent les textiles artificiels et les textiles synthétiques.

Les textiles artificiels

Les *textiles artificiels* sont obtenus à partir d'un produit naturel, la cellulose, que l'on modifie chimiquement ou que l'on régénère pour l'obtenir sous une forme filable.

Viscose

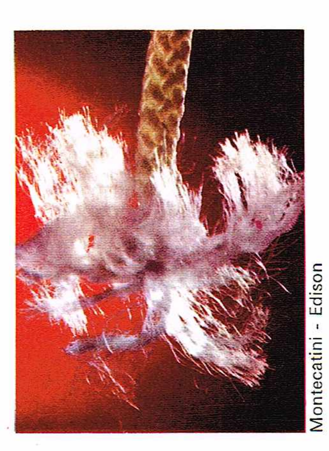
On désigne sous ce nom des fils continus, également appelés **rayonne,** ou discontinus **(fibranne),** en cellulose régénérée par le procédé viscose. Dans ce procédé, la cellulose traitée par la soude (alcali-cellulose) est ensuite traitée par du sulfure de carbone. Il se forme un produit soluble dans un excès de soude : le *xanthate de cellulose*. Cette solution passe à travers une filière et arrive dans un bain acide qui provoque la régénération de la cellulose sous forme de filaments.

Acétate de cellulose

On désigne sous le nom d'acétate des fils continus à base d'acétate de cellulose soluble dans l'acétone. Ces fils sont obtenus en traitant la cellulose par l'anhydride acétique, puis en faisant subir à l'acétate une hydrolyse partielle pour rendre le produit soluble dans l'acétone. La solution d'acétate de cellulose dans l'acétone est envoyée au travers des orifices d'une filière dans une chambre d'évaporation pour en éliminer l'acétone.

Triacétate de cellulose

Le triacétate de cellulose est obtenu par estérification complète de la cellulose par l'anhydride acétique. Le filage se fait alors à sec.

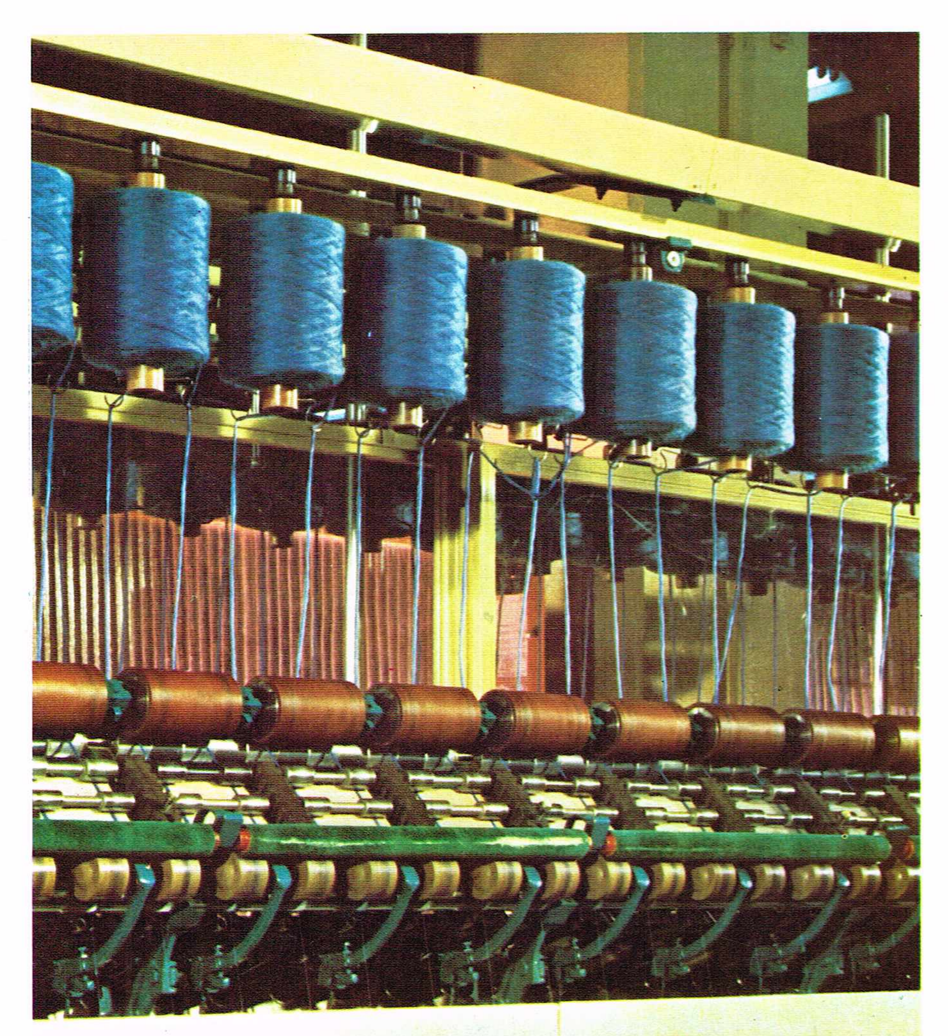


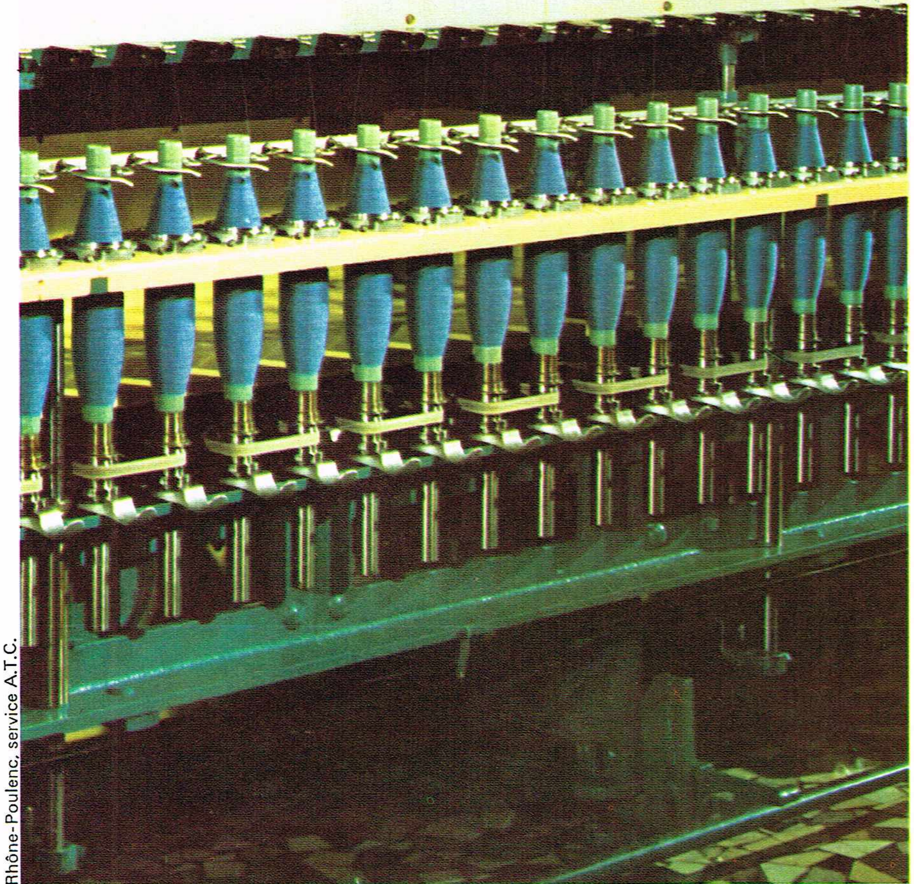
Montecatini - Edison

▲ *Corde tressée en fils de* **rayonne.**

C. Bazin - Ugine Kuhlmann

◀ ***Réacteurs de fabrication des* polyéthers*; on utilise ces résines comme adhésifs et comme matières plastiques.***





Rhône-Poulenc, service A.T.C.

Les textiles synthétiques

Fibres acryliques

Ce sont des fibres à base de polyacrylonitrile. D'autres monomères comme l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle ou de vinylidène sont copolymérisés avec l'acrylonitrile qui est le monomère majoritaire (85 % environ). La polymérisation de l'acrylonitrile se fait en solution dans l'eau grâce à un initiateur rédox. Le polymère précipite sous forme de poudre. Des solvants énergiques comme le diméthylformamide ou le sulfolane sont nécessaires pour dissoudre ce polymère et permettre son filage. Les fibres de polyacrylonitrile sont très résistantes, relativement insensibles à l'humidité et inattaquées par les produits chimiques, les Insectes, les Champignons. L'homopolymère de l'acrylonitrile donne des fibres ressemblant à la laine (Orlon, Crylor, Dralon, etc.). On l'utilise aussi dans les applications où son insensibilité à l'humidité et à la lumière le désigne particulièrement (rideaux, tentes, tissus d'ameublement). Par chauffage de fibres de polyacrylonitrile à l'air, on peut obtenir des fibres résistant à des températures voisines de 600 °C. La structure du polymère issu de la pyrolyse serait la suivante :

```
           |     |     |     |
           C     C     C     C
        \ // \  // \  // \  // \  /
         C     C     C     C     C
         |     |     |     |     |
         C     C     C     C     C
        / \\  / \\  / \\  / \\  / \
           N     N     N     N
```

Chlorofibres

Ce sont des fils continus et des fibres discontinues fabriquées à partir de polychlorure de vinyle. Le filage se fait par dissolution du polychlorure de vinyle dans un solvant, passage dans une filière et évaporation du solvant. Le solvant utilisé est un mélange de sulfure de carbone et d'acétone. Les tissus en chlorofibre (Rhovyl, Clevyl, etc.) sont ininflammables et résistent bien aux agents chimiques (on les utilise comme tissus filtrants, blouses de laboratoire, tissus d'ameublement). Généralement, ces tissus ont une mauvaise tenue au-dessus de 80 °C, sauf certaines qualités traitées pour résister jusqu'à 100 °C.

Polyamides

Il s'agit de fibres synthétiques caractérisées par la présence dans leurs chaînes macromoléculaires de fonctions amides —CO—NH— séparées par un nombre variable de groupements $—CH_2—$ selon les monomères qui leur ont donné naissance. Les polyamides peuvent être obtenus par polycondensation d'un diacide avec une diamine ou par polyaddition d'un lactame.

Nylon 66

On l'obtient par polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine :

$$n\,HOOC—(CH_2)_4—COOH + n\,H_2N—(CH_2)_6—NH_2 \rightarrow (—CO\,(CH_2)_4—CO—NH—(CH_2)_6—NH—)_n$$

On prépare d'abord le sel du diacide et de la diamine, on le met en solution dans l'eau et on le porte dans un autoclave dont on augmente la température pour chasser l'air et l'eau. On opère la condensation à la pression atmosphérique à 280 °C. Le Nylon est extrudé à la base du réacteur grâce à une surpression d'azote. L'extrusion du polymère fondu à travers les orifices d'une filière donne des filets liquides qui se solidifient par refroidissement à l'air.

Le Nylon est caractérisé par une considérable résistance à la traction, qui peut atteindre 90 kg/mm². Il résiste à l'usure. Il résiste bien aux alcalins. On l'utilise pour de nombreux tissus, on en fait des cordages, des filets de pêche et des toiles pour les pneus.

Nylon 6

On l'obtient par polyaddition du caprolactame. Ses propriétés sont assez voisines de celles du Nylon 66, bien qu'il fonde plus bas. Le point de fusion cristalline du Nylon 66 est 250 °C, celui du Nylon 6 est 215 °C.

Nylon 11

Le Nylon 11 ou Rilsan est fabriqué à partir de l'huile de ricin qui est très riche en acide ricinoléique. Par craquage

thermique de cet acide, on forme de l'heptanal (ou œnanthol) et de l'acide undécylénique. Ce dernier, en présence de peroxydes, additionne l'acide bromhydrique en sens inverse de celui que fixe la règle de Markownikoff :

$$CH_2=CH\text{—}(CH_2)_8\text{—}COOH + BrH \rightarrow BrCH_2\text{—}(CH_2)_9\text{—}COOH$$

On traite enfin l'acide bromo-undécanoïque par l'ammoniac :

$$BrCH_2\text{—}(CH_2)_9\text{—}COOH + NH_3 \rightarrow H_2N\text{—}(CH_2)_{10}\text{—}COOH + HBr$$

La polycondensation se fait par chauffage direct de l'aminoacide vers 220 °C. Ce type de Nylon est moins sensible à l'eau que les autres Nylons, en raison de son caractère plus paraffinique. Son point de fusion cristalline n'est que de 185 °C.

Polyesters

La polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol donne une fibre synthétique qui a été inventée en Angleterre par I. C. I. en 1950 et lancée sous la marque Térylène. En France, le polytéréphtalate d'éthylène glycol est commercialisé sous le nom de Tergal.

L'acide téréphtalique étant difficile à purifier, on préfère utiliser le téréphtalate de méthyle et réaliser la transestérification avec le glycol :

$$CH_3\text{—}O\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{—}CH_3 + HOCH_2\text{—}CH_2OH \rightarrow$$

$$CH_3OH + HO(CH_2)_2\text{—}O\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{—}(CH_2)_2OH$$

C'est ce téréphtalate de diβ-hydroxyéthyle qui, chauffé ensuite vers 280 °C, fournit le polymère avec élimination de glycol.

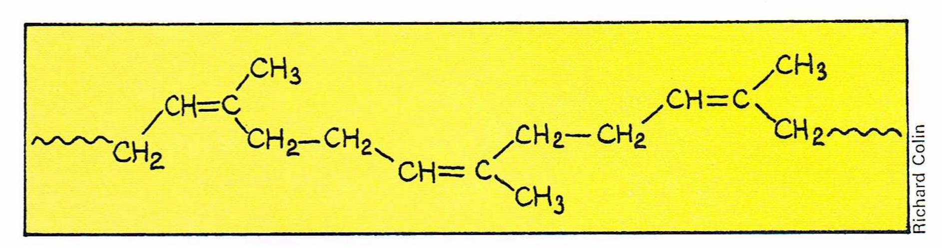
Les caoutchoucs synthétiques

Alors que les matières plastiques et les fibres synthétiques sont constituées de macromolécules rigides et très souvent cristallines, les élastomères doivent être formés de molécules amorphes à l'état non étiré et doivent être utilisés au-dessus de leur température de transition vitreuse. Par ailleurs, un certain degré de réticulation entre les chaînes est nécessaire pour éviter un glissement excessif des chaînes qui conduirait à la rupture. On réalise ce faible degré de réticulation par le procédé de vulcanisation.

La plupart des caoutchoucs synthétiques sont obtenus par polymérisation de diènes conjugués (polydiènes).

Caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel extrait de l'*Hevea brasiliensis* a la structure du polyisoprène cis 1,4, bien que l'arbre ne parte pas d'isoprène pour synthétiser son latex.



▲ *Structure* **du polyisoprène cis 1,4,** *ou caoutchouc naturel.*

Grâce aux doubles liaisons subsistant dans la chaîne, on peut réaliser, à chaud en présence d'accélérateurs, la vulcanisation par le soufre. Dans la vulcanisation, selon les « recettes » utilisées, on emploie de 0,5 à 5 parties de soufre pour 100 parties de monomère (en masse). Si l'on utilise une quantité de soufre plus grande (30 à 50 %), on obtient une matière plastique non élastique et au contraire dure et rigide, c'est l'*ébonite*.

◄ *Page ci-contre, l'usine Rhône-Poulenc-Textile de Lyon-Vaise file des* **textiles artificiels** *et* **synthétiques.**



◄ *Filature* **de fibres polyamides.** *Le filage s'opère par extrusion : le polymère, à l'état solide, est porté à sa température de fusion (300 °C), puis est extrudé à travers une filière.*

Le développement des catalyseurs stéréospécifiques découverts par K. Ziegler et G. Natta a permis de synthétiser le polyisoprène cis 1,4 et, par conséquent, de reproduire les qualités du caoutchouc naturel. Le catalyseur utilisé pour la synthèse du polyisoprène est le produit de réduction du tétrachlorure de titane par un alkylaluminique, mais on peut aussi utiliser le butyllithium.

La polymérisation de l'isoprène en trans 1,4 ne conduit plus à un élastomère mais à une résine dont la structure moléculaire correspond à la *gutta-percha* ou au *balata*. On peut réaliser des élastomères de synthèse à partir d'un monomère plus facilement accessible que l'isoprène, il s'agit du butadiène.

S. B. R. (ou Styrene Butadiene Rubber)

Le S. B. R. (ou Styrene Butadiene Rubber) est le plus important des élastomères dérivant du butadiène. Son développement a commencé aux États-Unis durant la Seconde Guerre mondiale où il était fabriqué sous le nom de G. R. S. (Government Rubber Styrene). Il s'agit d'un copolymère du butadiène et du styrène obtenu par polymérisation en émulsion. Il ne s'agit donc pas d'un polymère stéréorégulier, mais d'un polymère où la statistique a présidé à la répartition dans une même chaîne de polybutadiène 1,4 cis, 1,4 trans, 1,2, et de polystyrène.

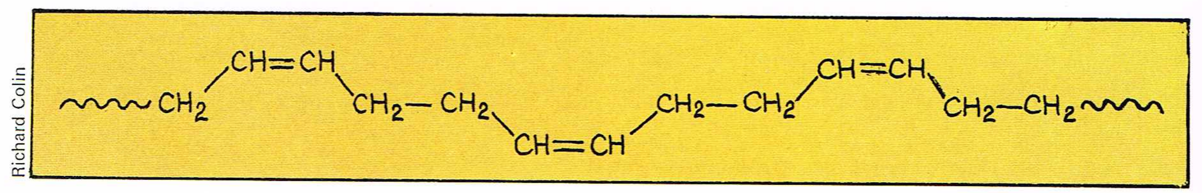
Le S. B. R. n'a pas toutes les qualités du caoutchouc naturel; il présente une résilience (absence de déformation rémanente après élongation) et une résistance à l'échauffement plus faibles. Sa résistance à l'ozone est supérieure à celle du caoutchouc naturel. Le S. B. R. est un excellent élastomère pour les pneus d'automobiles. Pour les pneus de camions ou d'avions, sa résistance à l'échauffement est trop faible et lui fait préférer d'autres caoutchoucs. Mais le S. B. R. n'est pas uniquement utilisé pour la fabrication des pneus, on en fait de nombreux objets (semelles de chaussures, courroies, objets extrudés, isolants électriques, etc.).

Caoutchouc nitrile

Il s'agit d'un copolymère du butadiène et de l'acrylonitrile, préparé en émulsion par des techniques similaires à celles du S. B. R. Le caoutchouc nitrile est particulièrement désigné dans les applications qui nécessitent une résistance aux hydrocarbures (essence, pétrole brut, etc.). On l'utilise pour les tubulures devant conduire de l'essence, les réservoirs de combustible hydrocarboné, etc.

Polybutadiène cis 1,4

Il s'agit d'un élastomère obtenu par polymérisation stéréorégulière du butadiène. Il n'a pas toutes les qualités du caoutchouc naturel ni du polyisoprène, mais il est intéressant en mélange avec le caoutchouc naturel. On le polymérise par les catalyseurs Ziegler-Natta. Sa structure est celle du caoutchouc naturel sans groupements méthyle sur les doubles liaisons de la chaîne :



▶ ***Structure linéaire du polybutadiène cis 1,4.***

Mais il n'est pas nécessaire d'utiliser des diènes conjugués (butadiène ou isoprène) pour obtenir des élastomères. Il existe des polyoléfines dont les propriétés sont celles d'élastomères. La condition nécessaire pour qu'une polyoléfine soit un élastomère est que sa chaîne soit suffisamment souple et que son aptitude à cristalliser ne se manifeste qu'à l'allongement. Ainsi, le polymère de l'isobutène est un élastomère.

Caoutchouc butyl

Le caoutchouc butyl est obtenu par polymérisation cationique de l'isobutène en présence de chlorure d'aluminium vers — 100 °C. Les polymères de basse masse moléculaire sont utilisés comme adhésifs. Les polymères de haute masse moléculaire ne pouvant être vulcanisés par le soufre, comme les élastomères de diènes, on doit y ajouter au moment de leur polymérisation une petite quantité (1,5 à 4,5 %) d'isoprène dont les doubles liaisons résiduelles permettent l'action du soufre. C'est ainsi que le caoutchouc butyl est obtenu. Sa principale qualité est son imperméabilité aux gaz, et en particulier aux gaz constituant l'air, d'où son emploi dans la fabrication des chambres à air. Il doit en outre être stabilisé, car il est très sensible à la chaleur et à la lumière. On l'utilise aussi pour l'isolement des fils et des câbles électriques.

E. P. D. M. (ou Ethylene-Propylene Diene Modified)

L'E. P. D. M. est un copolymère éthylène-propylène avec une petite quantité d'un diène destiné à en permettre la vulcanisation. D'où son nom (Ethylene-Propylene Diene Modified). Les catalyseurs utilisés sont des complexes du type Ziegler-Natta. Alors que le polyéthylène seul ou le polypropylène seul sont des polymères cristallins, leur copolymérisation par un système soluble fournit un produit amorphe et à propriétés élastomériques. La polymérisation ne laissant pas subsister d'insaturation, on doit, comme dans le cas du caoutchouc butyl, ajouter un diène. Ce diène ne peut être ni l'isoprène ni le butadiène, car, en présence des systèmes Ziegler-Natta, ils ne seraient pas copolymérisés avec les oléfines, on utilise des diènes particuliers, tel le cyclo-octadiène-1,5, qui permettent la vulcanisation ultérieure par leur double liaison restante. La grande qualité de l'E. P. D. M. est sa forte résistance à l'oxydation. Il s'agit d'un polymère récent, dont les applications se développent chaque année.

Néoprène

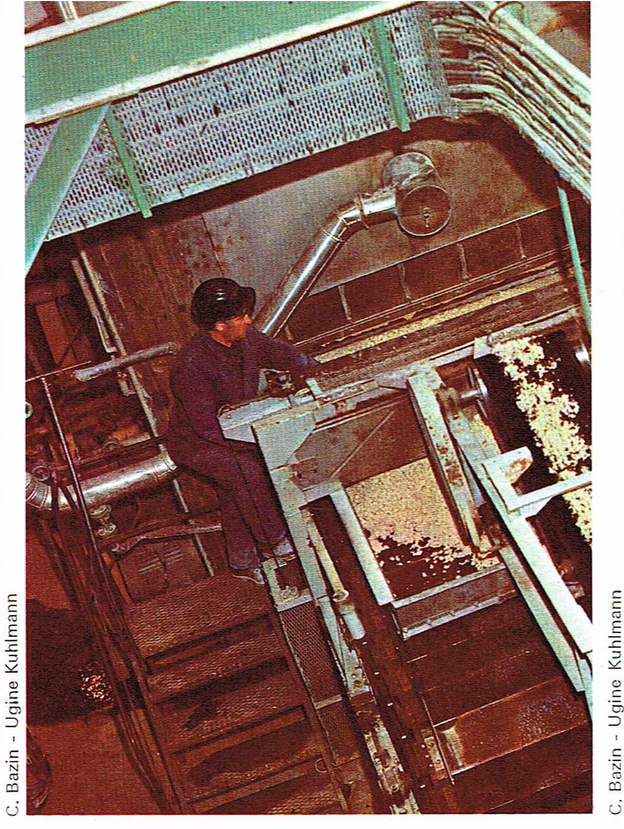
Il s'agit d'un élastomère obtenu par polymérisation en émulsion du chloroprène (chloro-2 butadiène-1,3). On obtient le monomère par addition d'acide chlorhydrique au divinyl acétylène ou par addition de chlore au butadiène suivie de déchlorhydratation. La vulcanisation du néoprène se fait par simple chauffage. La résistance du néoprène aux hydrocarbures est excellente mais inférieure à celle du caoutchouc nitrile. Les propriétés dynamiques de ce caoutchouc sont supérieures à celles de tous les autres, sauf le caoutchouc naturel. Il résiste bien aux intempéries et à l'ozone. C'est donc un élastomère excellent, mais il est défavorisé dans les applications de grand tonnage par son prix plus élevé que celui des autres élastomères.

Il faudrait ajouter, pour être complet, tous les traitements que l'on doit faire subir aux élastomères pour les rendre aptes aux applications auxquelles on les destine. En effet, la gomme brute n'a pas en général de bonnes propriétés, et, au moment de la vulcanisation, on doit mélanger dans un appareil spécial (Banbury), outre le soufre, un accélérateur de vulcanisation, un régulateur de vulcanisation, un antioxydant, etc. De plus, on renforce les caoutchoucs avec du carbone finement divisé appelé « carbon black », et on les « étend » par addition d'huile minérale.

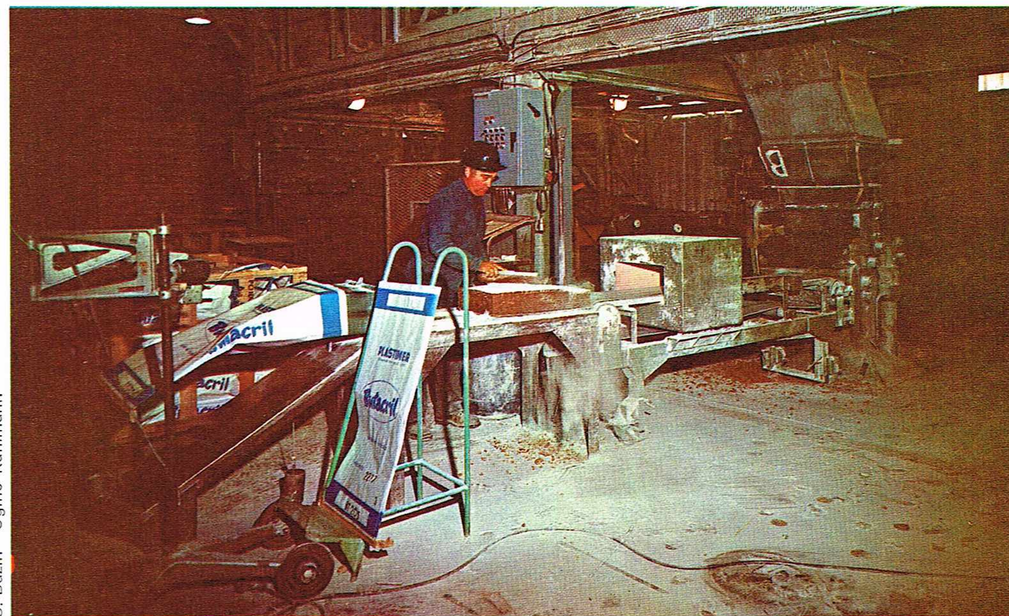
LES DÉTERGENTS

Ce sont des composés organiques appartenant à une famille plus large de composés chimiques, les *agents tensio-actifs*. Il s'agit de produits ayant la propriété de se concentrer aux interfaces, de s'étendre et de s'orienter pour former un film continu. Cette propriété amène à la réduction de la tension superficielle, d'où la formation de mousses, et on utilise ces composés pour toutes les opérations ménagères ou industrielles où il s'agit d'éliminer, en milieu aqueux, les salissures présentes sur toute forme de support.

Le détergent connu depuis l'Antiquité est le *savon*. Il s'agit des sels de sodium (ou de potassium) d'acides gras résultant de la saponification des huiles et des graisses. Les savons présentent des inconvénients : ainsi, lors-



C. Bazin - Ugine Kuhlmann



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

▲ ***Fabrication de* caoutchouc synthétique :**
à gauche, entrée du tunnel de séchage ;
à droite, le produit fini.

qu'on les utilise dans des eaux dures, ils précipitent sous forme de sels de calcium et de magnésium ; par ailleurs, leur production industrielle, tributaire de matières animales ou végétales dont l'approvisionnement et les prix sont très variables, a favorisé le développement de détergents synthétiques. Dès le début du XX[e] siècle, on avait utilisé des sulfates d'alcools gras à longue chaîne comme succédanés du savon, mais c'est essentiellement pendant et après la Seconde Guerre mondiale que, devant l'essoufflement relatif de l'industrie savonnière malgré le procédé continu lancé en 1934, devant la pénurie d'alcools et d'acides gras, la pétrochimie prit un essor considérable dans ce domaine avec la fabrication de nouvelles matières de base : alkylbenzènes, alkylphénols et alcools gras de synthèse.

En 1948, la première unité de production industrielle d'alkylats fonctionna aux États-Unis, et depuis, des efforts considérables ont été mis en œuvre pour la recherche et la mise au point de détergents de toutes sortes nécessités par les progrès de la technique et l'amélioration du niveau de vie.

La production de savons a très rapidement régressé en faveur de celle des détergents synthétiques. Il faut cependant noter que, pour l'hygiène corporelle, les savons n'ont pas été remplacés par les détergents synthétiques.

Un détergent, naturel ou synthétique, est constitué par une molécule comprenant deux parties. L'une à *caractère hydrophobe* (le plus souvent une chaîne hydrocarbonée), l'autre à *caractère hydrophile,* constituée par une fonction polaire ou ionique. La mise en solution de telles molécules débute par la formation d'une solution vraie dans laquelle les molécules du détergent sont isolées. Puis, à mesure de l'addition de détergent à l'eau, les molécules ne pouvant plus se dissoudre sont repoussées vers la surface du liquide. Il se forme une couche monomoléculaire de molécules orientées. Si l'on ajoute encore du détergent, les molécules se groupent en agrégats appelés micelles. Ces micelles peuvent présenter des formes variées selon les conditions du milieu (micelles sphériques, lamellaires, en bâtonnets, etc.). La concentration à partir de laquelle se forment ces micelles est la *concentration micellaire critique*. Plus cette concentration est basse, plus le détergent est efficace. Les molécules de graisses sont incluses dans des micelles de détergent et peuvent ainsi être éliminées des surfaces où elles constituent des salissures.

Lorsque les eaux de lavage contenant des détergents sont envoyées dans les égouts, elles sont diluées, elles passent en dessous de la concentration micellaire critique ; les molécules de corps gras, d'une part, les molécules de détergents, d'autre part, sont diluées moléculairement. Les matières grasses sont dégradées par les Bactéries, les détergents ne le sont pas toujours totalement. En particulier, les premiers détergents à base d'alkylphénol n'étaient que partiellement dégradés ; ils n'étaient pas biodégradables. Étant donné la consommation importante de détergents dans les pays développés, on a assisté à une véritable pollution de nos rivières par des mousses, avec des conséquences parfois tragiques et toujours désagréables. Il a donc fallu mettre au point de nouvelles formules de composés tensio-actifs pouvant être décomposés en quasi-totalité par les Bactéries et autres micro-organismes vivant naturellement dans les cours d'eau.

Principaux groupes de détergents

Sans passer en revue tous les détergents industrialisés, on peut les classer en quatre groupes et donner pour chacun de ces groupes les principaux représentants actuels.

Les détergents anioniques

Ils sont constitués par une longue chaîne hydrocarbonée à l'extrémité de laquelle est fixé un groupe hydrophile anionique, le plus souvent un groupe sulfate $—O—SO_3^-$ ou sulfonate $—SO_3^-$, ou carboxylate $—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O^-$. Les savons sont des détergents anioniques naturels. Ainsi, le **stéarate de sodium** a pour formule :

$$CH_3—(CH_2)_{16}—COO^-Na^+$$

Les sulfates d'alcools gras sont des esters sulfuriques d'alcools linéaires à longue chaîne, par exemple :

— le **laurylsulfate de sodium :**

$$CH_3—(CH_2)_{10}—CH_2—O—SO_3^-Na^+$$

— les **alkylbenzène sulfonates de sodium :**

$$CH_3\,(CH_2)_{10}\,CH_2—C_6H_4—SO_3^-Na^+$$

— les **sulfonates d'α oléfines :**

$$CH_3\,(CH_2)_n—CHOH—CH_2—SO_3^-Na^+$$

— les **sulfates de polyéthoxyalcools :**

$$R—CH_2—O—(CH_2—CH_2—O)_n\,CH_2OSO_3^-Na^+$$

pour ne citer que les plus importants des détergents anioniques. Parmi les anioniques, les plus importants sont actuellement les alkylbenzène sulfonates linéaires et les sulfates d'alkyle.

Les détergents cationiques

Ce sont tous des sels d'ammonium quaternaire. Ils présentent, en plus de leurs propriétés détergentes, des propriétés bactéricides et fongicides qui les font employer dans les hôpitaux. Ils sont incompatibles avec les détergents anioniques. On citera parmi les plus importants :

— les **sels d'ammonium quaternaires** de la forme :

$$R\overset{+}{N}(CH_3)_3\ Cl^-$$
$$R_2\overset{+}{N}(CH_3)_2\ Cl^-$$
$$R_3\overset{+}{N}CH_3Cl^-$$

— ou les **sels de benzylammonium** tels que :

$$\left[CH_3\,(CH_2)_n—CH_2—\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{N}}}}—CH_2—C_6H_5\right]^+ Cl^-$$

Les détergents non ioniques

Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée sur laquelle sont fixés des groupements polaires. Ces détergents sont compatibles avec les anioniques et les cationiques et sont insensibles au pH du milieu. Dans cette classe assez riche en produits divers, on citera :

— les **alcools gras polyéthoxylés :**

$$R—CH_2—O—(CH_2—CH_2O)_n—CH_2—CH_2OH$$

— les **alkylphénols polyéthoxylés :**

$$R—C_6H_4—O(CH_2—CH_2O)_n—CH_2—CH_2OH$$

où R est C_8H_{17} ou C_9H_{19}, et n est compris entre 1 et 80 ;

— les **esters d'acides gras**, par exemple, le **monostéarate d'éthylène-glycol :**

$$CH_3—(CH_2)_{16}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_2—CH_2OH$$

Les détergents amphotères

Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée porteuse d'un azote quaternaire et d'un groupement anionique. Ils sont donc à la fois anioniques et cationiques et sont compatibles avec ces deux types de détergents. Ils donnent une mousse abondante et ne sont pas irritants pour la peau. On citera :

— les **aminoacides ;**

— et les **alcoyl diméthylbétaïnes :**

$$CH_3\,(CH_2)_n—CH_2—\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}}}—CH_2—COO^-$$

De tous ces détergents, les plus importants, en ce qui concerne les tonnages produits, sont les anioniques (environ 70 %) ; viennent ensuite les non ioniques (environ 25 %), puis les cationiques (5 %), enfin les amphotères (1 %).

Les formulations

Les détergents en poudre, que l'on connaît bien, renferment relativement peu d'agent tensio-actif mais doivent comporter un certain nombre de produits organiques ou minéraux destinés à renforcer l'action du détergent de base ou à lui apporter certaines propriétés qui lui manquent.

On peut admettre qu'une poudre détergente vendue pour les travaux de lavage du linge renferme de 10 à 30 % en masse de tensio-actif (seul ou en mélange), de 20 à 60 % de composés minéraux, le plus souvent des polyphosphates destinés à complexer les cations alcalino-terreux de l'eau, de 5 à 15 % d'inhibiteurs de corrosion, de 0,5 à 3 % d'agents « antiredéposition », de 0 à 5 % de stabilisateurs d'émulsions, des azurants optiques, des parfums et parfois des charges inertes ayant pour but d'en faciliter la manipulation.

Il s'agit donc de produits dont les bases sont très variées et les formulations très diverses pour satisfaire aux besoins extrêmement nombreux. Par ailleurs, les détergents synthétiques ont déjà dû s'adapter aux exigences de la lutte antipollution et aux progrès des machines à laver.

C'est ainsi que les premiers détergents fabriqués en gros tonnage, les *alkylbenzène sulfonates de sodium,* se sont révélés rapidement indésirables en raison de leur difficulté de biodégradation. N'étant pas détruits par les micro-organismes au fil des eaux des rivières, ils se rassemblaient en surface et formaient des mousses abondantes. On a pu montrer que la non-biodégradabilité de ces produits était due à la structure très branchée de leur chaîne alkyle. En effet, le mécanisme biologique de la dégradation des hydrocarbures par les micro-organismes est tel qu'il ne peut pas se poursuivre si la chaîne comporte des ramifications. Le processus d'oxydation, qui débute à l'extrémité de la chaîne, s'arrête au niveau des carbones tertiaires et surtout quaternaires. Si la ramification se trouve en un point tel que la longueur de la chaîne restante confère encore au produit des propriétés tensio-actives, le résidu forme des mousses. Sinon, sa dégradation, bien que lente, peut se poursuivre sans apparition de mousse. Pour remédier à cet inconvénient, on a remplacé les chaînes ramifiées (tétramère du propylène) par des chaînes linéaires formées à partir d'oléfines linéaires obtenues par le procédé Ziegler, ou par des paraffines normales extraites aux tamis moléculaires de certaines coupes pétrolières. En France, depuis le 25 décembre 1970, un décret entré en application le 1er octobre 1971 précise que les détergents anioniques contenus dans les produits de lavage et de nettoyage doivent être biodégradables à 80 % au minimum.

En ce qui concerne les polyphosphates utilisés comme agents séquestrants (composés chimiques qui, en formant avec certains ions métalliques des complexes solubles stables, les soustraient aux réactions chimiques indésirables qu'ils pourraient provoquer dans le milieu où ils se trouvent) du calcium et du magnésium, on leur a reproché de contribuer dans certaines régions à l'eutrophisation des lacs ; on les a même interdits dans certains États des États-Unis. Le résultat de cette eutrophisation est une prolifération exagérée des Algues et autres plantes aquatiques, avec les conséquences que cela peut avoir sur l'écologie. On a tenté de remplacer les polyphosphates par un composé complexant, l'acide nitrilotriacétique (N. T. A.), mais son action cancérigène a dû le faire abandonner ; on a ensuite proposé l'acide citrique, mais sa synthèse est encore très onéreuse, et bien d'autres produits sont en cours d'examen.

En ce qui concerne les machines à laver le linge, non seulement le doublement de leur nombre a obligé à mettre au point rapidement des formules détergentes, mais le passage des machines à panier vertical aux actuelles machines à tambour horizontal a obligé à modifier les formulations, ce dernier type de machine ne tolérant pas les produits trop moussants.

Les détergents, très utilisés pour les emplois ménagers, trouvent aussi des applications industrielles diverses dont l'importance est loin d'être négligeable.

Les détergents anioniques sont utilisés dans les emplois ménagers sous forme de poudres et de liquides et sont destinés au lavage, au blanchiment et au nettoyage. Dans l'industrie textile, on utilise des surfactants (substances qui présentent une concentration plus forte aux interfaces que dans la masse, en solution aqueuse) anioniques pour le lavage de la laine brute ou désuintage, pour le filage, pour le mercerisage du coton, etc.

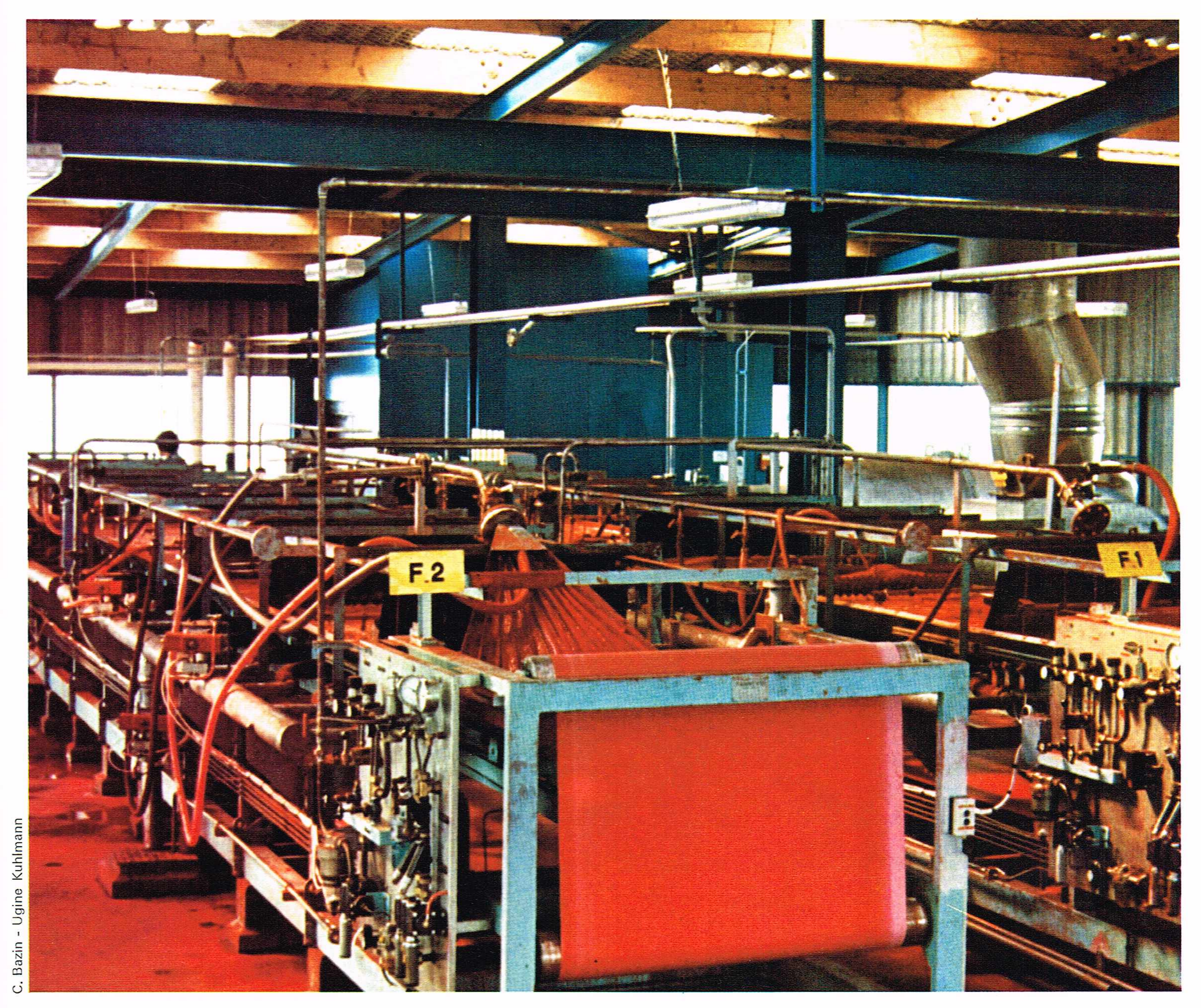
Dans l'industrie mécanique, ils sont utilisés pour le nettoyage des surfaces métalliques, et dans la préparation et la stabilisation des huiles de coupe et des huiles solubles nécessaires à l'usinage des pièces métalliques.

Les tensio-actifs cationiques sont utilisés dans l'industrie textile comme adoucissants. Ils servent dans la préparation des asphaltes pour revêtements routiers. Ils possèdent des propriétés insecticides et bactéricides et sont employés en agriculture.

Les non ioniques sont utilisés aussi dans l'industrie textile. Ils sont plus efficaces que les précédents sur les fibres synthétiques que sur les fibres naturelles. On les utilise aussi en papeterie, dans les industries alimentaires, dans la fabrication du caoutchouc synthétique (polymérisation en émulsion), etc.

BIBLIOGRAPHIE

BILLMEYER F.W., *Textbook of Polymer Science,* New York, 1962. - CHAMPETIER G., *Chimie macromoléculaire,* Paris, 1971. - CHAMPETIER G. et MONNERIE L., *Introduction à la chimie macromoléculaire,* Paris, 1969.



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

▲ *Fabrication de pigments pour encres d'imprimerie; ici, fabrication en continu du rouge rubis.*

LES COLORANTS ET LA TEINTURE

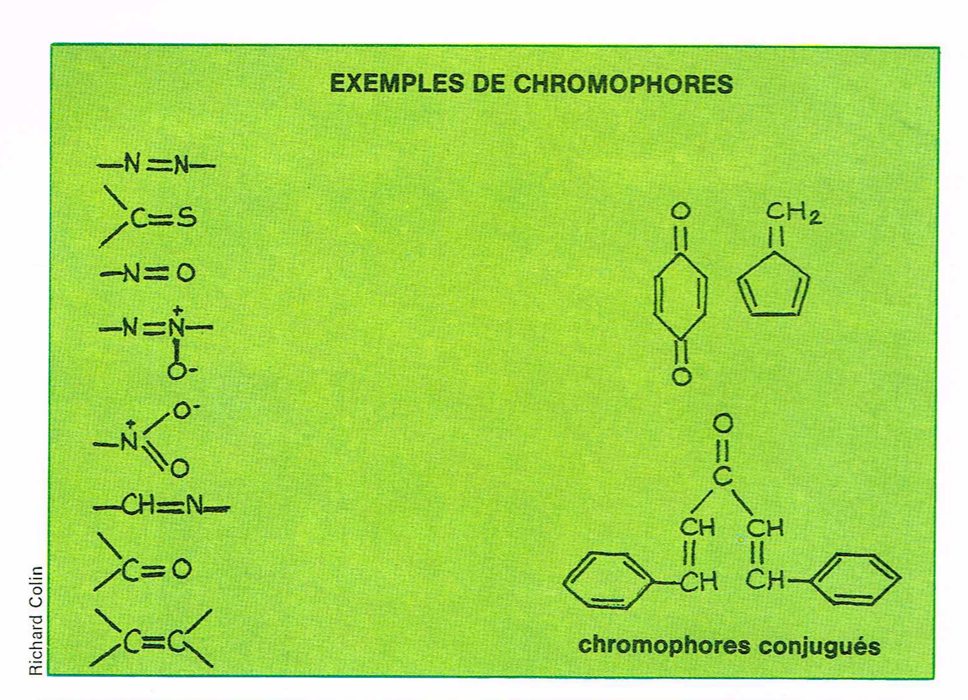
La beauté et la multitude des couleurs dans la nature ont depuis toujours incité l'homme à décorer et colorier tous les objets de son entourage selon ses goûts. Si l'objet présente une surface invariable, les matières colorantes, pigments minéraux insolubles dits *couleurs,* peuvent y être appliquées avec un simple liant. Par contre, pour les textiles, dont les fibres sont souples, le *colorant* doit être fixé solidement (de préférence par une liaison chimique) sur chaque fibre. De ce fait, les pigments minéraux insolubles (suie, ocre, craie, terres...) conviennent difficilement. Non seulement le choix du colorant est important pour obtenir une teinture présentant une bonne tenue à la lumière, au lavage et au frottement, mais aussi la façon de teindre les fibres, variable avec la nature du textile.

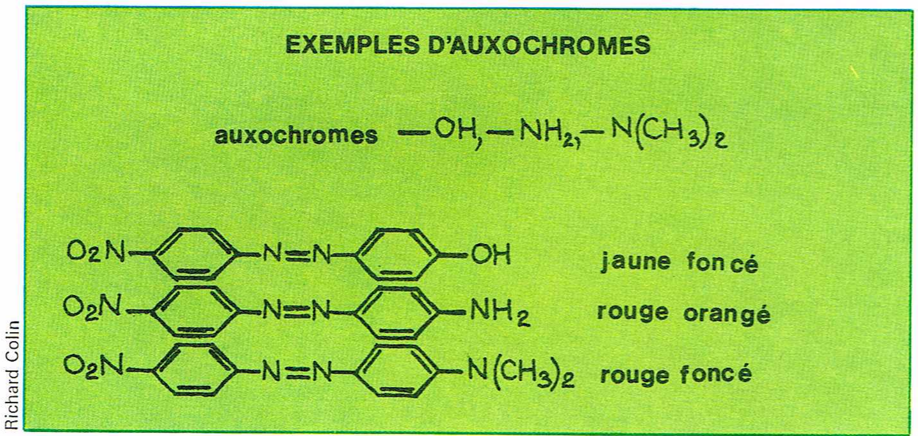
Depuis la plus haute antiquité jusqu'au milieu du siècle dernier, l'homme utilisait soit des colorants végétaux provenant de fruits, de fleurs, de feuilles (l'*indigo*), d'écorces, de racines (l'*alizarine,* extraite de la racine de garance cultivée en Alsace et en Provence), de galles, soit des colorants issus du règne animal : extraits de plumes, d'insectes (le *rouge carmin,* provenant d'une cochenille), d'escargots marins (la *pourpre de Tyr*)...

Avec la naissance de l'industrie chimique à partir de 1850, apparurent les premiers colorants synthétiques, plus faciles à isoler, mieux adaptés aux différents textiles, plus stables que les colorants naturels à la lumière et aux détergents.

Pratiquement, tous ces colorants sont des dérivés des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, naphtalène, anthracène...) que l'on trouve dans les goudrons de distillation sèche de la houille (résidus de la fabrication du coke et du gaz d'éclairage). Mais depuis la Seconde Guerre mondiale, le charbon en tant que matière première de l'industrie chimique a fait place au pétrole brut, dont certains gisements (Bornéo) étaient très riches en carbures aromatiques. Actuellement, la pétroléochimie est capable de transformer tous les pétroles en dérivés aromatiques. Ceux-ci subissent alors une longue série de transformations chimiques : sulfonation, nitration, amination, alcoylation, oxydation et réduction catalytiques, hydroxylation, diazotation, etc., pour obtenir les colorants désirés.

La production mondiale de colorants avoisine les 500 000 tonnes. Environ 2 000 colorants différents sont actuellement utilisés. Et si l'on admet que sur 100 colorants préparés au laboratoire, un seul est exploité commercialement, on peut évaluer les efforts énormes qui ont été fournis par les différentes industries dans la course aux nouveaux colorants...





▲ *En haut, exemples des groupes fonctionnels insaturés appelés* chromophores. *Ci-dessus, exemples de groupes* auxochromes.

La relation entre la couleur et la structure d'un colorant a préoccupé de nombreux chercheurs. La couleur d'une substance est due à l'absorption sélective, par les électrons π de la molécule, de quanta de lumière. Cette absorption d'énergie, bien spécifique à chaque molécule, se traduit par la disparition d'une radiation dans le spectre de la lumière blanche, d'où la *couleur* du colorant. Ce phénomène est appelé spectre d'absorption. Des théories empiriques ont vu le jour pour expliquer la longueur d'onde d'absorption d'un colorant, mais elles ne s'appliquent qu'à des séries homogènes et très restreintes de colorants.

De nos jours, grâce aux calculs de mécanique quantique effectués par les ordinateurs, la détermination de la couleur d'une substance peut se faire avec un certain succès. Il suffit de connaître les interactions entre les électrons π et les différents atomes de la molécule. Une accumulation de doubles liaisons conjuguées (alternées avec des liaisons simples) et de groupes fonctionnels insaturés, appelés chromophores, conduit à des longueurs d'onde d'absorption élevée. Ce déplacement des longueurs d'onde vers le rouge (les colorants bleus absorbent dans le rouge) est appelé effet bathochrome. Inversement, un déplacement de la longueur d'onde d'absorption vers le bleu (les colorants jaunes absorbent dans le bleu) est un effet hypsochrome.

Ces déplacements peuvent aussi être provoqués par des groupes auxochromes. Ceux-ci ont d'ailleurs la propriété d'être salifiables, tout comme les auxochromes —COOH et —SO_3H qui permettent la dissolution du colorant dans le bain de teinture basique ou acide. Selon la structure chimique de la fibre textile, il est nécessaire de faire appel à tel ou tel colorant portant un groupe auxochrome pouvant réagir sur une fonction de la fibre.

Les principales familles de colorants

Le premier colorant synthétique a été découvert fortuitement par le chimiste anglais W. Perkin qui essayait de préparer de la quinine. C'était la *pourpre d'aniline* ou *mauvéine,* colorant basique qui teignait la laine et la soie en violet avec une brillance extraordinaire. Le coton nécessitait l'usage d'un mordant tel que le tanin. Perkin comprit immédiatement l'ampleur de sa découverte et fit construire une usine pour préparer industriellement ce premier colorant.

Trois ans plus tard (1859), le chimiste lyonnais Verguin obtint un autre colorant synthétique : la *fuschsine* rouge, qui détrôna rapidement la *mauvéine.*

Dérivés du triphénylméthane

Cette *fuchsine,* aussi appelée *rosaniline,* est obtenue par action de l'aniline sur l'ortho- et la paratoluidine en présence de nitrobenzène. Tout comme la *mauvéine,* c'est un colorant basique qui teint bien la laine et la soie mais nécessite du tanin pour se fixer sur le coton et donner des coloris brillants et vifs, malheureusement peu stables à la lumière. L'introduction dans cette molécule d'un ou de plusieurs groupes —SO_3H transforme la *fuchsine* en un colorant acide : le *violet acide.* Les composés de cette classe sont très nombreux : le *violet cristallisé,* le *vert malachite* et le *bleu victoria B* utilisé dans la préparation de l'encre bleue. Comme tous ces colorants étaient des dérivés de l'aniline, on les appela **colorants d'aniline.** Par condensation du phénol sur l'anhydride phtalique en présence de chlorure de zinc, on isole la *phénolphtaléine,* tête de file de nombreuses autres phtaléines, qui, à cause de leur salification facile, changent facilement de couleur et sont donc utilisées comme indicateurs colorés de pH. L'*auramine,* un des rares colorants de la série des diphénylméthanes, a été utilisée pour teindre le papier en jaune intense, malgré sa mauvaise tenue à la lumière.

Colorants du xanthène

Les colorants de la famille du *xanthène* sont des colorants basiques, donnant des tons très brillants mais présentant une tenue médiocre à la lumière. La *fluorescéine,* trouvée par A. Bayer en 1871, teint la laine et la soie en jaune. L'*éosine A* a été largement employée dans les encres rouges, alors que le *mercurochrome* s'est distingué par ses propriétés désinfectantes.

Cyanines

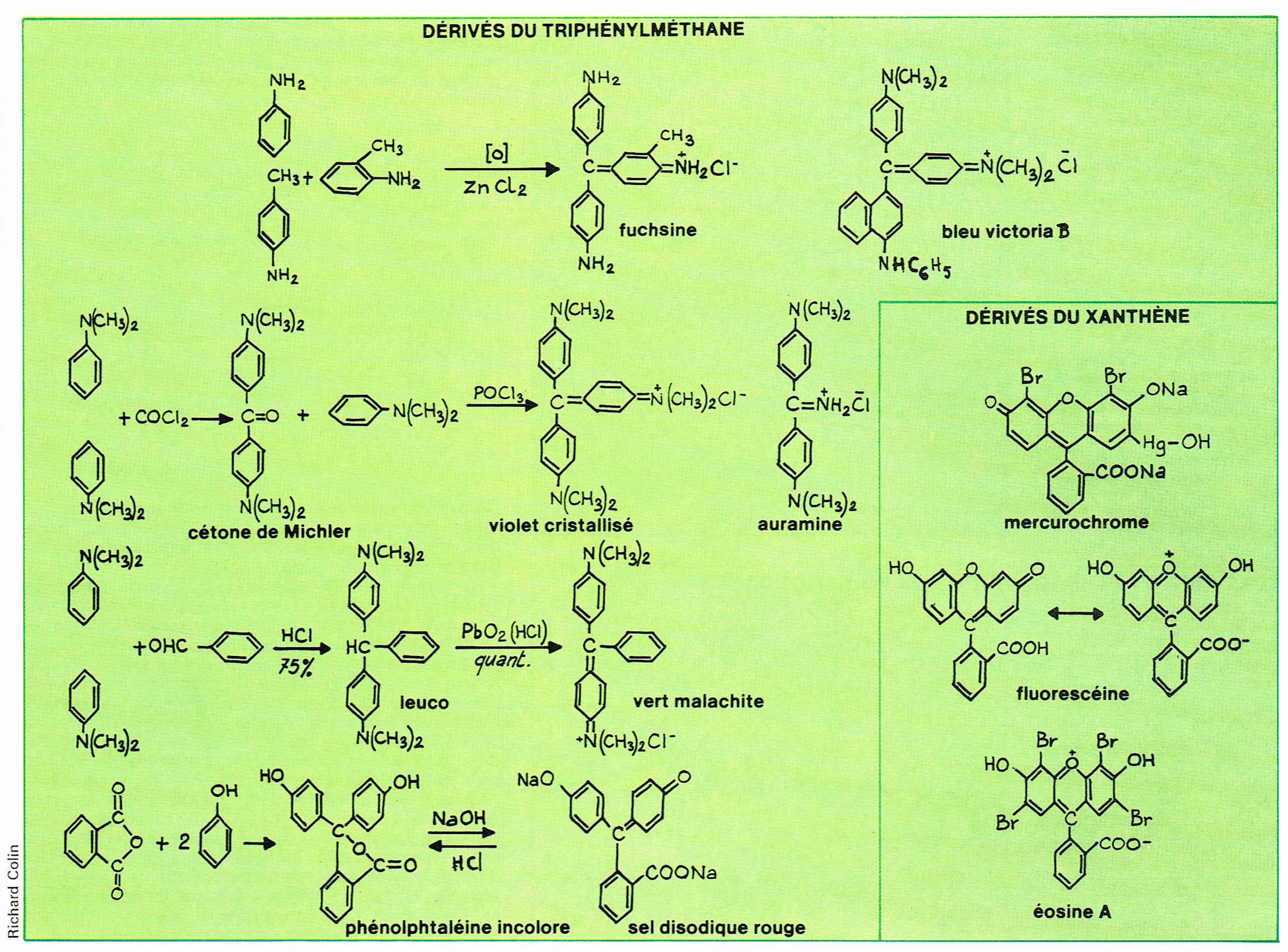
Les cyanines forment un groupe de près de 30 000 colorants différents. Ils n'ont aucune valeur pour l'industrie textile à cause de leur prix de revient très élevé et de leur grande sensibilité à la lumière et aux acides. Leur importance provient de leur pouvoir de sensibilisation du bromure d'argent des couches photographiques, qui sont normalement sensibles au bleu et à l'ultraviolet, à des longueurs d'onde plus grandes. Cette propriété, mise en évidence pour la première fois par H. Vogel en 1873, est appelée la sensibilisation chromatique. La photographie en couleurs n'a été possible que grâce à la chromatisation du bromure d'argent par les colorants de cette famille.

Parmi les plus anciennes cyanines connues, il faut citer la *cyanine* (bleue), l'*isocyanine* (violette), la *pseudocyanine* (rouge) et le *pinacyanol* (violet). Ces colorants dérivent du noyau quinoléine, mais de nombreux autres hétérocycles ont été brevetés.

Anthraquinones

Cette classe contient de nombreux colorants ayant une très grande importance commerciale. L'*alizarine,* jadis extraite des racines de la garance, est une anthraquinone naturelle. Elle fut synthétisée au laboratoire pour la première fois en 1868 par C. Graebe et H. Liebermann et fabriquée industriellement par la BASF, dès 1871.

Le produit de base de tous les colorants de cette famille est l'anthraquinone, obtenue par action du benzène sur l'anhydride phtalique en présence de chlorure d'aluminium. L'introduction de substituants sur cette molécule permet d'adapter le colorant à toutes les formes de teinture : teinture sur mordant, colorants acides, colorants de dispersion, colorants de cuve, pigments insolubles, colorants réactifs.



Richard Colin

▲ *Tableau des dérivés du* triphénylméthane *et du* xanthène.

COLORANTS DU TYPE CYANINE

NEt3

pseudocyanine

cyanine

isocyanine

pinacyanol

thiacarbocyanine violette

Richard Colin

◀ *Quelques colorants du type* cyanine.

▶ *Structure probable de la laque.*

STRUCTURE DE LA LAQUE

Ca^{++} $2H_2O$

Richard Colin

▼ *Ci-dessous, obtention d'un* colorant anthraquinonique pour mordant : le bleu d'alizarine. *En bas, obtention de* colorants anthraquinoniques sulfonés : *le* rouge d'alizarine S *et le* saphirol d'alizarine A.

COLORANTS ANTHRAQUINONIQUES POUR MORDANTS

anthraquinone — H_2SO_4, 200°C → (SO_3H)

fusion KOH + Air → alizarine

$CH_2OHCHOHCH_2OH, H_2SO_4$ → bleu d'alizarine

Richard Colin

COLORANTS ANTHRAQUINONIQUES SULFONÉS

alizarine — H_2SO_4 → rouge d'alizarine S

acide amino - 1 bromo - 4 anthraquinone sulfonique - 2 — $C_6H_5-NH_2$ → saphirol d'alizarine A

Richard Colin

Avec des substituants auxochromes, on obtient une grande variété de teintes allant du jaune au brun et au vert. Ces colorants ont en général une bonne tenue à la lumière et au lavage. Certains résistent très bien au chlore.

anhydride phtalique + *benzène* — $AlCl_3$ → (COOH) — H_2SO_4 → *anthraquinone* + H_2O

Richard Colin

Colorants anthraquinoniques pour mordants

Les polyhydroxyanthraquinones qui ont au moins deux groupes hydroxyles en position *ortho* sont utilisables dans la teinture sur mordant.

Le représentant le plus ancien de cette classe est l'*alizarine,* donnant des teintes rouges à reflets bleus sur le coton. L'alizarine est préparée par sulfonation de l'*anthraquinone* par l'oléum suivie d'une fusion alcaline oxydante. Ce colorant insoluble dans l'eau donne des laques avec le sel métallique du mordant. La couleur de ces laques dépend du sel : rouge avec l'aluminium, brune avec le chrome, violette avec le fer. On procède ainsi à la teinture du coton : la fibre est d'abord gonflée dans une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis traitée à chaud par une émulsion de ricinoléate de sodium et enfin par le mordant (par exemple une solution de sulfate d'aluminium dans l'acide acétique). L'acide en excès est neutralisé par un lait de chaux. Les fibres ainsi préparées sont plongées dans une suspension d'alizarine dans une solution d'acétate de calcium. La présence de calcium donne à la laque formée un brillant supplémentaire. La structure de la laque est probablement celle que nous donnons en schéma ci-contre, en haut.

Parmi les dérivés de l'alizarine, il faut citer le *bleu d'alizarine* obtenu par action de la glycérine sur la nitro-3 alizarine en milieu sulfurique, alors que le *vert d'alizarine* s'isole de la même façon à partir de nitro-4 alizarine. Mais les difficultés d'emploi de ces colorants dans la teinture du coton ont beaucoup diminué leur intérêt. Récemment, ils ont connu cependant un certain regain dans la coloration de l'aluminium anodisé (aluminium traité par oxydation anodique en vue de créer à sa surface une couche protectrice d'alumine de 10-20 µm d'épaisseur; cette couche peut adsorber des colorants).

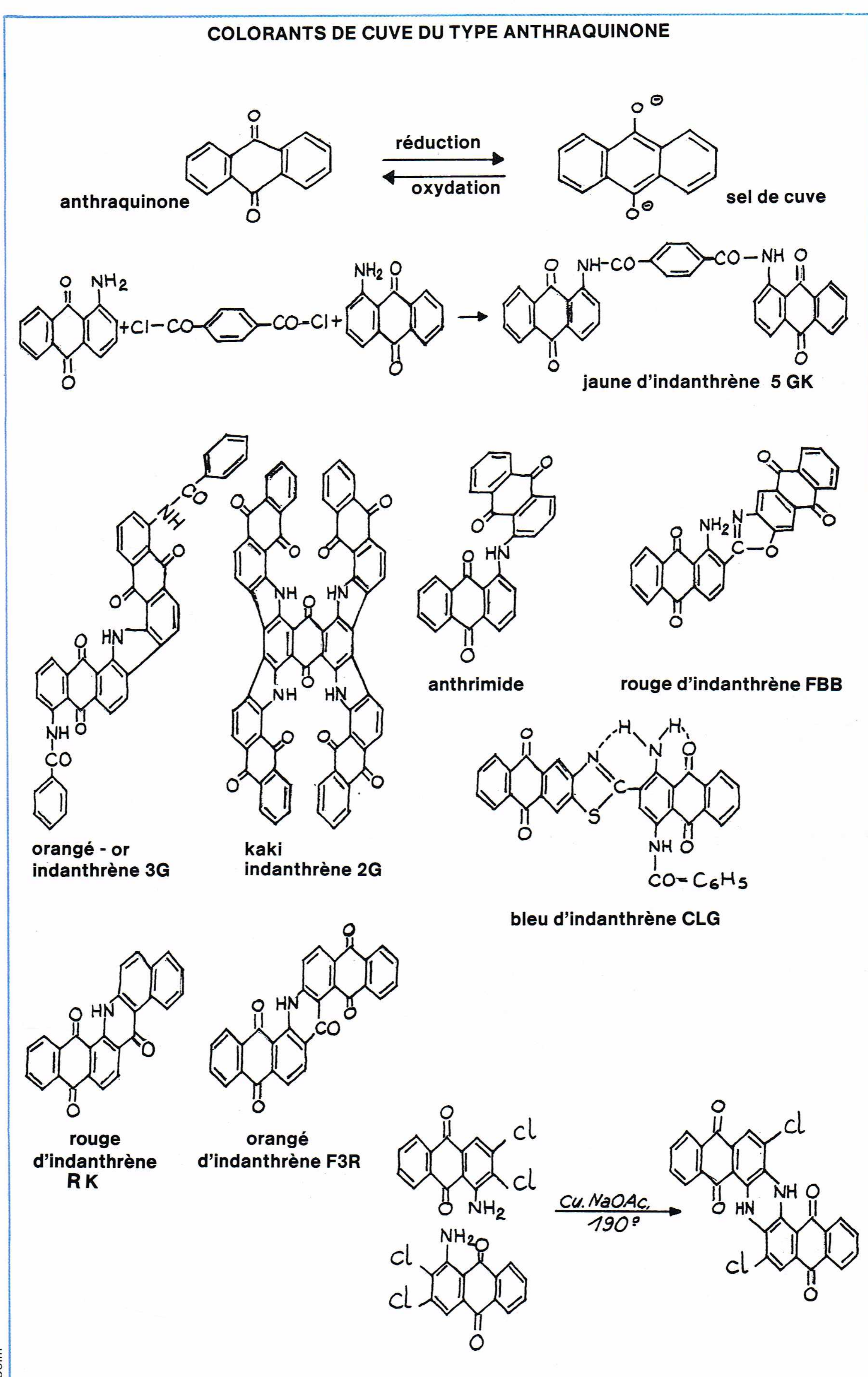
Colorants anthraquinoniques sulfonés

De même structure que les colorants précédents, ils possèdent un groupe acide sulfonique —SO_3H en plus. Si l'anthraquinone de départ porte des groupes —OH, on obtient des colorants acides pour mordants utilisés dans la teinture de la laine : *rouge d'alizarine S.* Mais la plupart des anthraquinones acides dérivent de la diamino-1,4 anthraquinone pour donner des verts ou des bleus comme le *saphirol d'alizarine A* préparé à partir d'acide amino-1 bromo-4 anthraquinone sulfonique-2.

Colorants anthraquinoniques de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles qui doivent être réduits en leuco-dérivés solubles pour être utilisés en teinturerie; en milieu alcalin, ces leuco-dérivés passent en solution. L'objet à teindre est imprégné de cette solution. Par oxydation à l'air ou au moyen d'un agent oxydant, les leuco-dérivés régénèrent ensuite le colorant de cuve initial sur l'objet.

La réduction par l'hydrosulfite de sodium de l'anthraquinone et de ses dérivés donne des sels solubles qui peuvent se fixer facilement sur les fibres de cellulose. L'oxydation soit par l'air, soit par du perborate, régénère



◀ *Colorants de cuve dérivés de l'*anthraquinone.

▶ *Schéma de synthèse de l'*indigo.

Procédé Bayer

ortho-nitro benzaldéhyde → indigo

Procédé Heumann

aniline + $ClCH_2-COOH$ → $NH-CH_2-COOH$ → ($NaNH_2$, 180 °C) indoxyle → (air) indigo

SYNTHÈSE DE L'INDIGO

Richard Colin

▶ *Obtention de l'*indigo. *Types de* colorants indigoïdes.

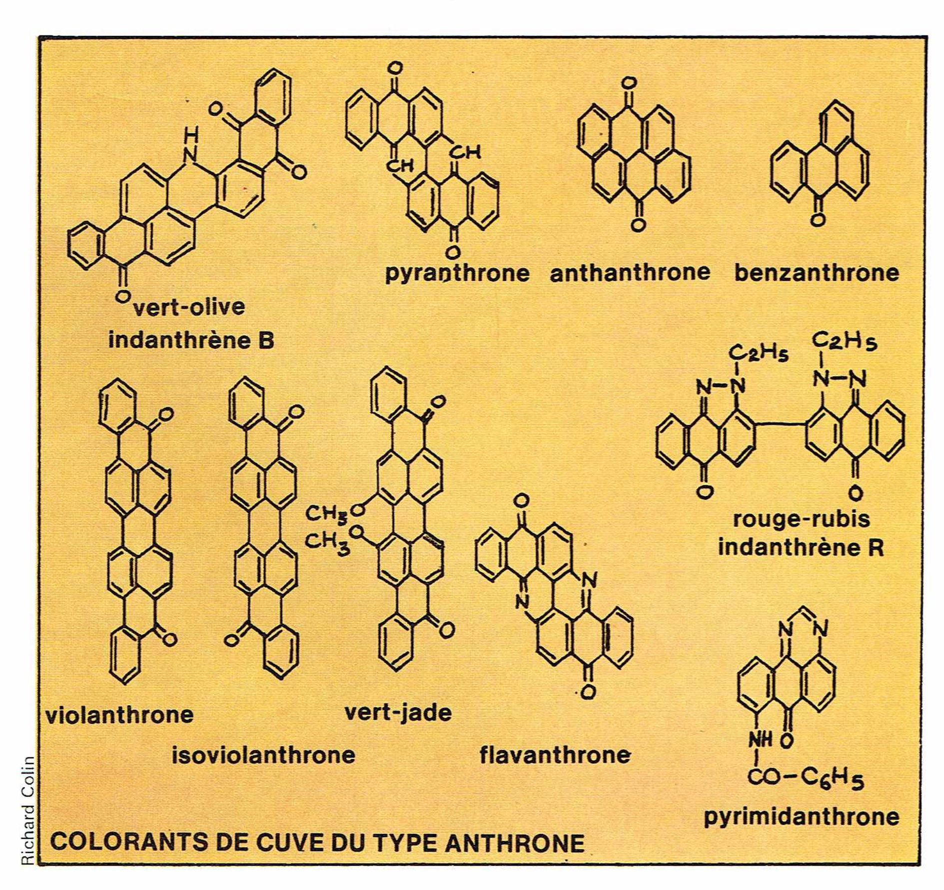
COLORANTS INDIGOÏDES

glucoside → (H_2O) indoxyle → ([O]) indigo ⇄ (2H / [O]) leuco

pourpre de Tyr — thioindigo — indirubine — rouge de thioindigo R

Richard Colin

▼ *Colorants anthraquinoniques de cuve dérivés de l'*anthrone.



l'anthraquinone insoluble de départ. Ces colorants de cuve donnent toutes les teintes jaunes, kaki, vertes ou bleues, à l'exception des rouges. Malheureusement les jaunes ont tendance à catalyser la décomposition de la cellulose par la lumière. Mais les autres teintes présentent une bonne stabilité à la lumière, et, quoique d'un pouvoir tinctorial inférieur à celui des colorants azoïques, ils sont très utilisés. On distingue les dérivés de l'anthraquinone et ceux de l'anthrone.

— Les *dérivés de l'anthraquinone* sont de plusieurs types.

Ainsi, les acylaminoanthraquinones sont préparées par action d'un chlorure d'acide aromatique (chlorure de benzoyle ou chlorure d'acide isophtalique) sur une amine anthraquinonique. Le *jaune d'indanthrène* 5*GK* est un colorant de cette classe. Une amino-anthraquinone peut également réagir sur une anthraquinone halogénée pour former une *anthrimide* orangée, rouge, bordeaux ou grise. Si l'anthrimide est du type 1, l'on peut effectuer une hétérocyclisation grâce au chlorure d'aluminium et obtenir un diphthaloylcarbazole comme l'*orange or indanthrène* 3*G* et surtout le *kaki indanthrène* 2*G* qui sert à teindre les uniformes militaires et les toiles de tente.

Mais une anthraquinone peut être également associée à un hétérocycle comme l'oxazole *(rouge d'indanthrène FBB)* ou comme le thiazole *(bleu d'indanthrène CLG)*. Cette catégorie de colorants présente une très bonne tenue au chlore, due probablement à l'existence de liaisons hydrogène.

Les indanthrones sont des colorants de cuve à chaud, bleus ou verts, très stables à la lumière mais ayant une mauvaise tenue au chlore.

Enfin des colorants qui présentent une bonne tenue générale, sauf au carbonate, sont le *rouge d'indanthrène RK* et l'*orange d'indanthrène F3R,* deux représentants du sous-groupe des phtaloylacridones ou anthraquinonéacridones.

— Les *dérivés de l'anthrone* peuvent également être classés dans plusieurs sous-groupes.

Les benzanthrones, avec par exemple le *vert olive indanthrène B*, sont très stables à la lumière et au lavage. Le sous-groupe des anthrapyrimidines contient des jaunes très stables comme le *jaune d'indanthrène 4GK*.

Les pyrazoloanthrones (avec le *rouge rubis d'indanthrone R*) teignent bien le coton. La cyclisation du diacide dinaphtyl-1,1′ dicarboxylique-8,8′ conduit à l'anthanthrone, dont seuls les dérivés halogénés ont une importance en tant que colorants.

La pyranthrone est vendue sous le nom d'*orange or d'indanthrène G5*. C'est un colorant de cuve à chaud, de bonne stabilité générale mais qui provoque la décomposition des fibres. Le *jaune d'indanthrène G2* est une flavanthrone qui a une bonne affinité pour les fibres, une bonne stabilité à la lumière mais une mauvaise tenue au carbonate.

Enfin les violanthrones (dibenzanthrones) et isoviolanthrones (isodibenzanthrones) s'obtiennent facilement par fusion alcaline des benzanthrones. Ce sont des colorants bleu foncé, utilisés dans l'impression, très stables en général sauf à la chaleur du fer à repasser. Le *vert jade calédon* est le plus beau des colorants verts de cuve; c'est une violanthrone disubstituée par des groupes méthoxy.

Colorants indigoïdes

L'*indigo* existe sous une forme leuco (incolore) dans un glucoside de certaines plantes : *Indigofera tinctoria* et *Isatis tinctoria* des Indes et de Java. L'indoxyle extraite de ces plantes servait à imprégner les tissus : par oxydation à l'air, l'*indigo* bleu précipitait. Tout comme l'alizarine, ce colorant revêtait durant tout le Moyen Age une importance capitale et donnait lieu à un commerce florissant. A. Bayer établit sa constitution en 1870 et le synthétisa à partir d'ortho nitrobenzaldéhyde. Mais la transposition industrielle de cette synthèse se révéla peu économique. Aussi K. Heumann, en 1897, mit au point pour le compte de la BASF une nouvelle méthode de synthèse de l'indigo à partir d'acide anthranilique et d'acide monochloracétique avec un rendement de 90 %.

La *pourpre antique* est un autre représentant de la famille des indigoïdes. Ce colorant connu depuis l'Antiquité par les peuples méditerranéens était extrait d'un Mollusque marin : *Murex brandaris*. Les Indiens du Mexique extrayaient ce même colorant d'un autre Mollusque : *Purpura aperta*. La sécrétion de ces escargots était la forme leuco du colorant; elle était utilisée telle quelle pour teindre le coton. Par oxydation à l'air, il se formait la *pourpre*. Il s'agit du dérivé dibromo-6,6′ de l'indigo.

Depuis l'avènement de la chimie moderne, son importance a décru considérablement, car d'autres colorants rouges ont pu être fabriqués plus économiquement. Tous ces colorants indigoïdes sont d'excellents colorants de cuve : leur forme leuco est soluble dans les bains de teinture, ils se fixent bien sur la laine et sur le coton (mais pas sur la soie) où ils se réoxydent en colorant. Leur tenue à la lumière est excellente. L'affinité de ces colorants envers le coton peut être augmentée par halogénation (Cl ou Br) du colorant.

Le groupe NH de l'indigo peut être remplacé par un atome de soufre : c'est le *thio-indigo*, colorant rouge se réduisant facilement en leuco. D'une façon générale, ces colorants sont plus résistants à la lumière et aux détergents que les indigos. Les indigos dissymétriques s'obtiennent facilement par fixation des deux hétérocycles l'un à l'autre : l'*indirubine* et le *rouge de thio-indigo* en sont des exemples. Si le premier est un sous-produit de la synthèse de l'indigo et n'a pas d'importance en teinture, le second est un bon colorant de la laine, et non du coton.

Colorants au soufre

Sous le terme colorants au soufre, on entend un groupe assez complexe de colorants de structures différentes, dont certaines n'ont d'ailleurs pas été complètement établies. La plupart se préparent par chauffage de différentes amines aromatiques avec du soufre à une température comprise entre 160 et 200 °C pendant plusieurs heures. D'autres subissent cette sulfuration à une température plus basse dans un solvant comme l'éthanol en présence de polysulfures de sodium. Ces colorants se caractérisent par leur solubilité dans les solutions aqueuses de sulfure de sodium, ce qui permet leur fixation sur les fibres de cellulose sous une forme réduite. Tout comme pour les colorants de cuve, le colorant se forme par oxydation à l'air. Les colorants au soufre se distinguent des autres colorants par leur prix de revient très bas et une bonne tenue générale, sauf au chlore. L'atome de soufre est introduit dans la molécule soit pour donner un hétérocycle chromophore (thiazole, thiazone, thianthrène...), soit pour constituer une liaison —S—S— (qui se réduit facilement comme la cystine du cheveu lors d'une permanente), ou pour former des polysulfures. Malheureusement, ces derniers s'oxydent lentement à l'air en acide sulfurique qui détruit le textile.

La classification de tous ces colorants ne peut se faire selon leur structure mais selon la nature du composé chimique de départ :

— les amines et dérivés nitrés aromatiques, qui donnent des jaunes, orangés, bruns et olives; ex. : *jaune immédial;*

— les phénols, nitrophénols et aminophénols à la base de colorants bruns, verts et noirs. Ex. : *noir au soufre T*, très solide et bon marché;

— les nitro- et amino-naphtalènes, peu importants;

— les indophénols, qui teignent la cellulose en bleu et vert vifs. Leur structure correspond à celle d'une thiazone;

— les azines enfin fournissent des colorants rouge-brun et rouge-violet utilisés pour l'impression du papier et des cuirs.

Colorants azoïques

Cette importante classe de colorants est caractérisée par la présence d'un ou de plusieurs groupes azoïques —N = N— dans la molécule. C'est un groupe chromophore, surtout s'il est associé à plusieurs cycles aromatiques. Les teintes obtenues dépendent de la nature et de la position des substituants. Ainsi, plus de 100 000 colorants azoïques ont été préparés, mais seuls quelques centaines se sont révélés très intéressants pour leurs tenues bien que celles-ci soient en règle générale plus faibles que celles des colorants anthraquinoniques. Mais leur préparation industrielle étant très simple et économique, et la teinture des tissus courants ne nécessitant pas une tenue excellente, les colorants azoïques représentent la classe la plus importante avec 50 % de tous les colorants synthétiques.

▼ ***Structures de différents* colorants au soufre.**

COLORANTS AU SOUFRE

jaune immédial

thiazole

thianthrène

thiazone

noir au soufre T

indophénol

Richard Colin

PRINCIPAUX COUPLEURS

acide de Schaeffer — acide de Winter — acide G — acide R

acide γ — acide J — acide H — acide de Chicago

Richard Colin

▲ ***Structures des principaux* coupleurs.**

La réaction de diazotation a été découverte par P. Griess en 1858. Elle consiste à faire réagir à froid l'acide nitreux sur une amine aromatique selon le schéma :

$$C_6H_5\text{—}NH_2 + 3HCl + NaNO_2 \xrightarrow{0^\circ} C_6H_5\text{—}N_2Cl + NaCl + HCl + 2H_2O$$

Le produit de cette réaction (chlorure de diazonium) s'additionne facilement sur un phénol ou une autre amine aromatique; c'est la *copulation :*

$$C_6H_5\text{—}N_2Cl + C_6H_5\text{—}OH \xrightarrow[0^\circ]{NaOH} C_6H_5\text{—}N=N\text{—}C_6H_4\text{—}OH$$

Le coupleur peut être un phénol substitué ou non, mais la plupart du temps, et pour avoir des teintes plus profondes, on préfère des dérivés (principalement avec —SO_3H) du naphtol. La position de la réaction de copulation du sel de diazonium sur le naphtol est indiquée par une flèche sur le schéma ci-dessus.

Les colorants azoïques sont regroupés en quatre familles : monoazoïques, bisazoïques, polyazoïques et hétérocycloazoïques, d'après le nombre de groupes —N = N— présents dans la molécule. Dans ces familles, on distingue plusieurs groupes correspondant aux diverses propriétés et utilisations des colorants : colorants insolubles, colorants de développement, colorants solubles.

Les *colorants insolubles,* métallés ou non, sont principalement utilisés en dispersion dans les fibres synthétiques préalablement gonflées à chaud. Parmi ces colorants insolubles dans l'eau, il faut signaler les colorants azoïques lipophiles, c'est-à-dire solubles dans les graisses et les huiles. On les utilise pour colorer en jaune, rouge ou brun les cirages, bougies, graisses industrielles, peintures à l'huile, l'essence, les matières plastiques...

Comme l'indique leur nom, les *colorants de développement* sont « développés », c'est-à-dire formés sur la fibre au moment de la copulation du sel de diazonium sur un naphtol.

Enfin, les *colorants solubles* peuvent être basiques, acides, métallisables, à mordants, directs (ou substantifs) ou réactifs.

Colorants monoazoïques

Les colorants monoazoïques basiques ont été les premiers à être utilisés : la *chrysoïdine* (1875), obtenue à partir d'aniline et de métaphénylène diamine, le *jaune d'aniline* et le *jaune beurre* entrant dans la composition de la cire à parquet. Ces colorants pour laine et soie ne présentent qu'une très faible tenue à la lumière, d'où leur rapide déclin après la découverte de colorants plus stables. Par contre, cette tenue est excellente dans les polyacrylonitriles.

L'*orangé I,* l'*orangé II* et le *rouge solide* appartiennent au groupe des colorants monoazoïques acides qui ont la faculté de teindre uniformément les fibres à groupes basiques libres : laine, soie, polyacrylonitriles modifiés, polyamides... Leur solidité à la lumière est excellente.

Certains colorants de structure bien adaptée peuvent donner des complexes (chélates ou laques) avec des sels métalliques. Ils doivent posséder un groupe —OH en *ortho* (ou au voisinage) d'un groupe —COOH, —NO, —N = N—, —CH = N—, —C = O. Le complexe métallique se forme sur la fibre, le mordant portant le métal : chrome, fer, cobalt, aluminium. Du fait de leur insolubilité, ils ont une excellente tenue au lavage. La structure générale de ces colorants est dérivée de l'acide salicylique *(jaune d'alizarine).* Normalement, la formation du complexe se fait en deux étapes successives, mais elle peut être effectuée en une seule (colorants métachromes) : le colorant et le mordant sont mis simultanément dans le bain de teinture. Le colorant peut aussi être métallé au départ. Dans ces conditions, il est nécessaire de lui conférer une certaine solubilité dans l'eau par l'introduction de groupes —SO_3H (colorants *palatine* d'I. G. Farben) ou de groupes —SO_2NH_2 (*cibalan* de Ciba).

Par colorant direct ou substantif on entend un colorant capable de teindre la cellulose sans l'intermédiaire de mordant. Les molécules de colorant (qui doivent être

COLORANTS MONOAZOÏQUES

jaune d'aniline — jaune beurre — chrysoïdine — jaune huile

orangé I — orangé II — rouge solide A

jaune alizarine R — métachrome brun B — chromotrope 2R — bleu néolan 2G

Richard Colin

▶ ***Structures des* colorants monoazoïques.**

COLORANTS BISAZOÏQUES

méta-phénylène-diamine

brun de Bismarck

bleu-noir naphtol B

rouge de Nietzky

benzidine

rouge Congo

Richard Colin

◀ *Structures des* colorants bisazoïques.

▼ *Structures de quelques colorants* tri- *et* polyazoïques.

planes) s'adsorbent sur les fibres en couches monomoléculaires capables de former des agrégats avec d'autres molécules de colorants. Ces agrégats sont trop volumineux pour s'échapper d'entre les fibres.

Les colorants réactifs n'ont été découverts que vers 1920. Ils possèdent un ou deux groupes très réactifs (atome de chlore labile) qui peuvent s'additionner facilement sur les fonctions —OH de la cellulose ou —NH— de la laine pour donner des liaisons covalentes très stables, d'où une excellente tenue au lavage de ces teintures. Le groupe réactif le plus utilisé est le chlorure de cyanuryle. On obtient ainsi des tonalités plus brillantes qu'avec les colorants directs, ce qui a sérieusement diminué l'intérêt de ces derniers. Exemple de colorant de ce groupe : l'*orangé brillant procion GS.*

Colorants bisazoïques

Leur préparation peut être envisagée de plusieurs façons :

— à partir d'un coupleur ayant deux positions réactives sur lesquelles viennent se fixer deux molécules de sel de diazonium identiques ou non : *bisazoïques primaires ;*

— par diazotation d'un colorant monoazoïque portant une fonction $—NH_2$ libre suivie d'une copulation : *bisazoïque secondaire.*

Les colorants bisazoïques basiques dérivent pour la plupart de la métaphénylène diamine et de ses dérivés. Les plus connus sont le *brun de Bismarck* et le *rouge de Janus.*

Les colorants bisazoïques acides peuvent être primaires ou secondaires. Les plus importants dérivent de l'acide H comme le *bleu-noir naphtol B.* Le *rouge de Nietzky* (ou *Biebrich*) est un colorant secondaire teignant la laine en rouge avec des reflets bleus. Ses tenues sont relativement bonnes.

Les colorants bisazoïques métallés sont relativement peu nombreux. Dérivant de l'acide salicylique, ils sont jaunes si leur structure est symétrique *(citronine de chrome R)* ou rouges et même noirs dans les autres cas *(noir diamant F).*

Les colorants les plus importants de ce groupe appartiennent à la catégorie des substantifs. De préparation relativement simple, ils ne sont pas chers et teignent bien le coton en présence de sulfate de sodium. Ils sont donc très utilisés malgré leur faible tenue à la lumière et au lavage. Beaucoup de ces composés dérivent de la benzidine, et leur teinte varie du jaune au rouge et au noir. Le colorant le plus connu de ce groupe est le *rouge Congo.* Ces colorants bisazoïques deviennent plus stables si, possédant une fonction $—NH_2$ libre, ils réagissent avec le phosgène qui les réunit par un pont :

Col—NH—CO—NH—Col.

COLORANTS TRI- ET POLYAZOÏQUES

vert chloranthine BLL

chlorure de cyanuryle

stilbène

jaune brillant

Richard Colin

Colorants tri- et polyazoïques

Les principaux colorants triazoïques utilisés en teinture sont des colorants directs qui permettent d'obtenir des teintes n'existant pas pour les colorants mono- et bisazoïques, le vert par exemple. Les teintes vertes sont obtenues par la combinaison (par liaison chimique) d'un colorant jaune avec un colorant bleu.

▼ *Combinaison d'un colorant jaune et d'un colorant bleu pour l'obtention d'une teinte verte.*

jaune

bleu

Richard Colin

COLORANTS AZOÏQUES HÉTÉROCYCLIQUES

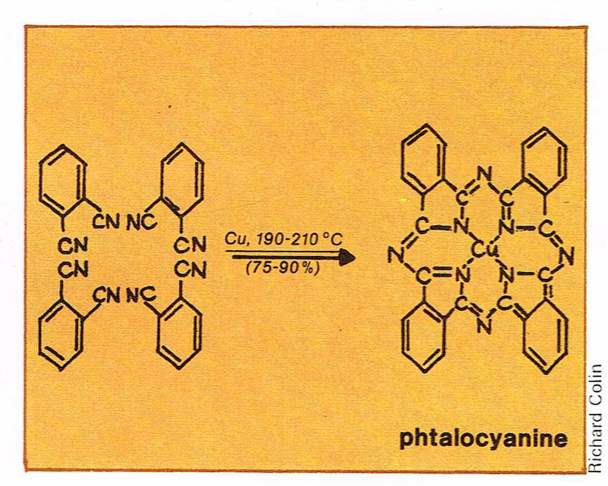
méthyl-3 phényl-1 pyrazolone (coupleur)

tartrazine

primuline

Richard Colin

▲ *Structures de deux* colorants azoïques hétérocycliques, *la* tartrazine *et son coupleur, et la* primuline.



▶ *Structure de la* phtalocyanine de cuivre.

Cette combinaison peut être obtenue soit par une succession de diazotations et de copulations, soit par condensation avec un composé polyréactif comme le phosgène ou le chlorure de cyanuryle. Les colorants *chlorantines* très brillants sont de ce type.

Les colorants tétrazoïques sont bien moins brillants. Très solides à la lumière et au lavage, ils sont utilisés principalement dans l'industrie du cuir.

Dans ce groupe de colorants il faut inclure les dérivés bisazoïques du stilbène, colorants substantifs du coton, très stables à la lumière mais peu au lavage. Les teintes vont du jaune à l'orangé *(jaune brillant)*. En général, ils s'obtiennent par une bis-diazotation de l'acide diamino-4,4′ stilbène disulfonique-2,2′ suivie d'une copulation avec deux phénols ou naphtols.

Colorants azoïques hétérocycliques

La méthyl-3 phényl-1 pyrazolone-5 est un excellent coupleur donnant de nombreux colorants jaunes comme la *tartrazine* utilisée dans la teinture du cuir, du papier, du savon, des aliments et en imprimerie. Notons que son nom dérive de l'acide tartrique (important sous-produit de la vigne), à partir duquel elle se prépare très facilement. D'autres hétérocycles, tel le thiazole, ont également été utilisés. Parmi ceux-ci, la primuline permet des réactions de diazotation et de copulation. Les colorants rouges obtenus ont une mauvaise tenue à la lumière.

Les phtalocyanines

Les *phtalocyanines* représentent un groupe important de substances colorées insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants usuels. C'est en 1927 que les chimistes Diesbach et von der Weid avaient observé la formation d'un colorant bleu foncé par chauffage de l'ortho-dibromobenzène avec du cyanure de cuivre dans la pyridine. La structure de cette phtalocyanine de cuivre ne fut éclaircie que bien plus tard : elle ressemble à celle de la porphyrine contenue dans la chlorophylle et dans l'hémoglobine du sang. Ce colorant est remarquablement stable vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques (soude et acides forts). La couleur de la phtalocyanine dépend de sa forme cristalline et de la nature du métal complexé : la phtalocyanine de plomb est jaune verdâtre, celles de nickel, de cobalt et de cuivre sont bleues. Si le noyau benzénique porte des atomes de chlore, on obtient une série de colorants verts très brillants.

Ces phtalocyanines peuvent être utilisées sans leur atome de métal ; elles peuvent être diazotées en colorant azoïque ou substituées par des groupes $—SO_3H$ ou —COOH pour leur donner une certaine solubilité dans l'eau. La fabrication des encres, des peintures à l'huile, des vernis et laques sont les principaux débouchés de ces pigments.

Les fibres textiles

On distingue quatre grands groupes de fibres textiles :
— les fibres végétales (coton, chanvre, jute, lin) ;
— les fibres animales (laine, soie) ;
— les fibres semi-synthétiques (acétate de cellulose, rayonne, viscose, caséine, etc.) ;
— les fibres synthétiques : polyamides (Nylon, Rilsan),
polyuréthannes (Lycra),
polyesters (Tergal),
polyacrylonitriles (Dralon, Orlon),
chlorure de polyvinyle (Rhovyl),
polyènes (Meraklon).

Selon la structure chimique de la fibre textile, il est nécessaire d'utiliser telle ou telle famille de colorants avec telle ou telle méthode de teinture.

Les fibres végétales

Elles sont toutes à base de cellulose, macromolécule naturelle très riche en groupes —OH hydrophiles. De ce fait, le coton ne peut pas être teint avec des colorants acides ou basiques pour lesquels les fonctions —OH n'ont aucune affinité. Seuls les colorants portant des groupes réactifs vis-à-vis des —OH peuvent être utilisés. Mais un mordançage du coton par le tanin rend l'utilisation de colorants basiques possible. Un autre procédé consiste à précipiter le colorant dans la fibre : colorants azoïques à développement, colorant de cuve, colorant au soufre dissous dans une solution de sulfure de sodium. La teinture du lin et du chanvre est plus difficile à cause de la faible diffusion des colorants entre ces fibres. Par contre, le jute, légèrement plus acide, accepte bien les colorants basiques.

Les fibres animales

Les protéines contiennent des groupes $—NH_2$ et —COOH libres pouvant fixer des colorants acides ou basiques. Les fonctions $—NH_2$ et —NH— peuvent aussi donner des liaisons covalentes très solides avec de nombreux colorants réactifs. Les colorants directs ou substantifs teignent bien la laine en bains acides ou alcalins. Si les colorants de cuve sont moins utilisés actuellement, le mordançage par les sels métalliques (aluminium, fer, chrome, cuivre) de la laine et de la soie est une technique très utilisée avant, après ou pendant la teinture. Les plus beaux noirs sont obtenus par un mordançage au chrome.

Les fibres semi-synthétiques

On distingue celles qui sont hydrophiles et se teignent comme le coton, et celles qui sont imperméables à l'eau (acétate de cellulose). Pour ces dernières, il faut introduire le colorant dans la fibre en solution avant filage ou bien utiliser le léger pouvoir solvant de la fibre gonflée pour dissoudre certains colorants dispersés dans le bain de teinture.

Les fibres synthétiques

La teinture de celles-ci est difficile en raison de l'absence de groupes réactifs. On introduit le colorant dans la fibre avant filage, ou bien on utilise des colorants plasto-solubles dispersés dans des bains portés à 80 ou 130 °C. De cette façon seulement on aboutit à des teintures présentant une excellente tenue à la lumière, au lavage et au frottement.

La teinture

Un tissu coloré doit être lavable, c'est-à-dire que ses colorants doivent avoir une bonne tenue au lavage. Donc un bon colorant textile sera celui qui pénétrera, par absorption et diffusion, dans la fibre pour s'y ancrer par liaison chimique ou insolubilisation. De ce fait, la constitution chimique et physique des fibres est déterminante quant au choix du procédé de teinture. La majorité des teintures se fait en milieux aqueux; il est donc important de connaître le comportement des fibres textiles envers l'eau.

Toutes les fibres naturelles ou artificielles sont constituées de macromolécules provenant de l'union de nombreuses molécules simples. A certains endroits, les macromolécules de plusieurs fibres peuvent s'unir par des liaisons hydrogène pour former des *cristallites* ou *micelles* ordonnées et orientées selon l'axe principal de la fibre. Ces micelles sont séparées les unes des autres par des *zones de désordre*. Les molécules de colorant ne peuvent passer entre les macromolécules des micelles et ne peuvent non plus s'y fixer. La fibre est dite hydrophile lorsqu'elle absorbe des molécules d'eau dans les zones de désordre, ce qui provoque le gonflement de celles-ci et facilite la pénétration des grosses molécules de colorant. Mais le degré de gonflement d'une fibre dépend de sa composition. Ainsi, la rayonne absorbe jusqu'à 100 % de son poids en eau, le coton 50 %, l'acétate de rayonne 20 % et les fibres synthétiques de 4 à 5 %. L'absorption du colorant à la surface de la fibre dépend de plusieurs facteurs : pour vaincre la répulsion électrostatique entre le colorant substantif et la surface de la fibre, il est nécessaire d'ajouter un électrolyte fort (généralement acide) dans le bain de teinture. La diffusion ou migration du colorant à l'intérieur de la fibre est favorisée par le gonflement de la fibre, de préférence à chaud. A ce stade, il se produit une réaction chimique de liaison entre le colorant et la fibre. Et celle-ci peut revêtir plusieurs aspects selon que l'on a formation de liaisons covalentes (avec les colorants réactifs), de liaisons ioniques (laine, soie, Nylon) ou des liaisons hydrogène avec les groupes —OH de la cellulose. Dans ce dernier cas, la molécule de colorant doit être aussi longue et plane que possible afin de former un maximum de liaisons.



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

▲ ***La constitution chimique et physique des fibres est déterminante quant au choix du procédé de teinture : ici, essais de teintures au Praxitest.***



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

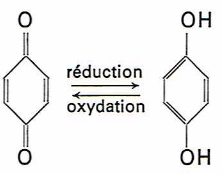
◀ ***Essai d'application de la teinture sur écheveaux.***



Perrucchetti

Teinture par colorants de cuve

La teinture en cuve est connue depuis fort longtemps. C'était la seule technique permettant de teindre le coton en bleu avec l'*indigo*. La molécule d'indigo peut accepter deux atomes d'hydrogène pour se transformer en dérivé *leuco* incolore et soluble dans les solutions alcalines diluées. A ce stade, le dérivé *leuco* présente une bonne affinité pour le coton sur lequel il se fixe. L'étoffe est ensuite sortie de la cuve de teinture et laissée à l'air où le *leuco* s'oxyde en *indigo bleu*. Du fait de son insolubilité, le colorant reste fixé entre les macromolécules de la fibre et résiste au lavage. Comme réducteur on utilise principalement l'hydrosulfite de sodium $S_2O_4Na_2$ alors que le sulfure de sodium sert à solubiliser les colorants au soufre. L'importance industrielle de ce type de colorant a beaucoup diminué avec la découverte des colorants du type *indanthrone* de structure quinonique : la quinone colorée (les principaux colorants sont bleus) peut être réduite (réduction) en hydroquinone (forme *leuco* soluble) qui peut se réoxyder réversiblement en colorant insoluble :



La teinture sur mordant

La teinture sur mordant était utilisée depuis très longtemps pour teindre le coton et d'autres tissus en jaune, en rouge ou en violet avec l'*alizarine*. On obtenait son complexe alumino-calcique (nommé *rouge turc*) selon un processus fort compliqué (jusqu'à 15 opérations successives, dont : traitement à l'huile d'olive rance contenant du calcaire, puis avec une solution de sulfate d'aluminium, traitement par la vapeur, etc.), qui demandait fréquemment plusieurs mois. On préfère utiliser aujourd'hui un excellent agent de dispersion (qui n'est pas un savon) : l'*huile de rouge turc :*

$$CH_3(CH_2)_5CH(OSO_3H)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$$

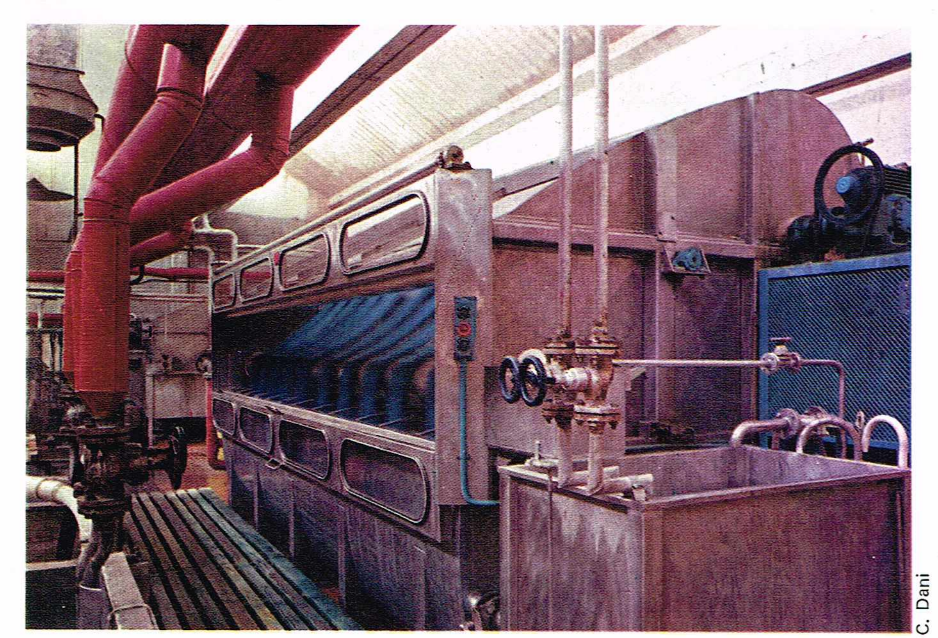
qui permet de réduire la durée de la teinture à cinq jours seulement.

Les colorants à mordant possèdent des groupes —OH et —COOH qui peuvent fixer un ion métallique en formant une « laque » insoluble. L'imprégnation des tissus par le mordant s'effectue en deux étapes : trempage dans une solution de tanin, puis dans une solution de tartrate d'antimoine où le tanin est insolubilisé et peut alors former des laques avec les colorants basiques solubles.

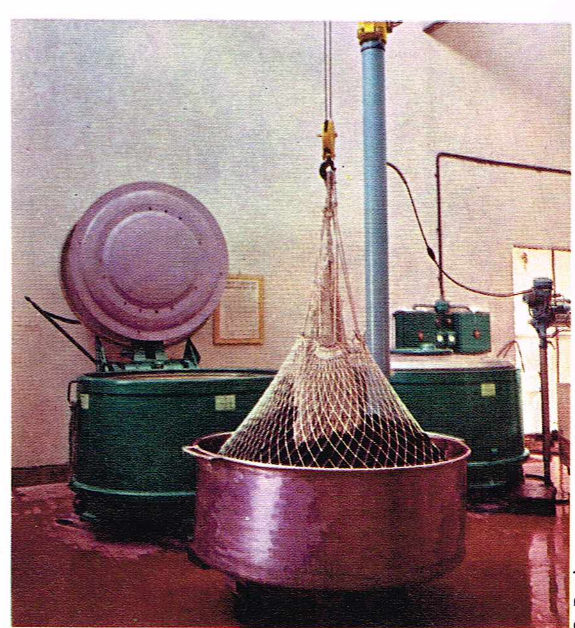
Teinture avec des colorants acides ou basiques

Les colorants acides contiennent des groupes $—SO_3H$ et teignent directement la laine en bain acide (acide sulfurique ou acide acétique). La montée du colorant sur la soie est moins bonne, et le coton ne l'accepte pas. Par contre, les colorants basiques, qui contiennent des fonctions azotées, teingent directement la soie et moins bien la laine en bain neutre.

▼ A gauche, appareillage de teinture « en corde » pour tissu à maille. A droite, procédé de teinture « en filet », avec essoreuse, par centrifugation.



C. Dani



C. Dani

Teinture avec les colorants substantifs

Par colorants substantifs on entend ceux qui sont capables de se fixer directement sur la fibre. Ils ont une importance particulière pour le coton qui, à la différence de la laine et de la soie, ne possède pas de groupe fonctionnel capable de salifier un colorant. Donc la molécule de colorant substantif doit pouvoir se fixer sur le coton au moyen de liaisons hydrogène. De ce fait, comme nous l'avons déjà indiqué, la molécule de colorant doit être allongée et plane pour pouvoir former un maximum de liaisons, seule condition pour obtenir une teinture relativement stable. Évidemment, la quantité de colorant absorbée par la fibre peut être augmentée par addition de sel (relargage) au bain de teinture. Le *rouge Congo* découvert par Bottiger, en 1884, convient à ce type de traitement malgré sa faible stabilité et sa grande sensibilité aux acides (il est utilisé comme indicateur coloré de pH).

Teinture avec formation de colorant sur la fibre

Une excellente méthode pour appliquer les colorants azoïques sur le coton fut brevetée en Angleterre en 1880 : elle consistait à immerger le coton dans une solution alcaline d'un phénol, et à ajouter ensuite une solution, refroidie par un mélange glace-sel, d'un sel de diazonium. Le colorant azoïque se forme ainsi directement sur la fibre où il reste solidement fixé. Ces colorants azoïques sont appelés « à la glace ». Un procédé inverse fut appliqué, dès 1887, pour le *rouge de primuline :* le coton est trempé dans une solution d'amine aromatique qui est ensuite diazotée puis développée (copulation) par immersion dans un bain de phénol.

Parmi la multitude de colorants développés sur la fibre, il faut signaler un petit, mais très important, groupe de colorants obtenus par oxydation d'amines aromatiques sur la fibre : les colorants de développement aziniques. Le plus important de cette série est le *noir d'aniline,* obtenu par Lightfoot en 1863 : on trempe le coton dans un bain contenant du chlorhydrate d'aniline, du chlorate de sodium (oxydant), et du vanadate d'ammonium comme catalyseur. Par séchage à 60 ou 100 °C, on obtient une teinte vert bouteille foncé par la formation d'un composé intermédiaire : la *pernigraniline.* Dans un second bain contenant du chlorhydrate d'aniline, du bichromate de sodium et de l'acide sulfurique dilué, on complète l'oxydation de l'aniline en un magnifique colorant noir qui a trouvé de nombreuses applications. Mais sa constitution chimique est encore sujette à discussion. Le *brun de paramino,* connu depuis 1904, est préparé à partir de paraphénylènediamine; il est très utilisé dans la teinture des fourrures.

L'impression des tissus

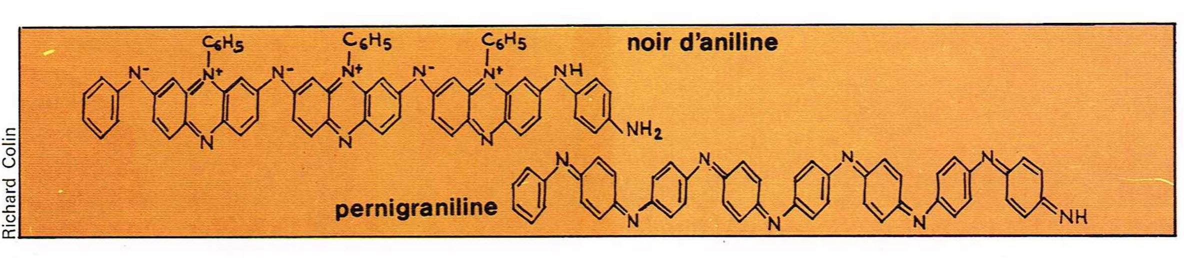
L'impression d'un tissu consiste à teindre celui-ci avec plusieurs colorants selon un motif bien déterminé.

L'impression *batik,* connue depuis fort longtemps par les peuples d'Orient, consiste à déposer sur le tissu, et selon le dessin voulu, une couche de cire imperméable au bain de teinture. Après teinture du reste de l'étoffe, cette cire est éliminée soit par la chaleur, soit à l'aide d'un solvant. Évidemment, on peut appliquer ce procédé plusieurs fois successivement, mais il est très long. C'est un procédé dit « à réserve ».

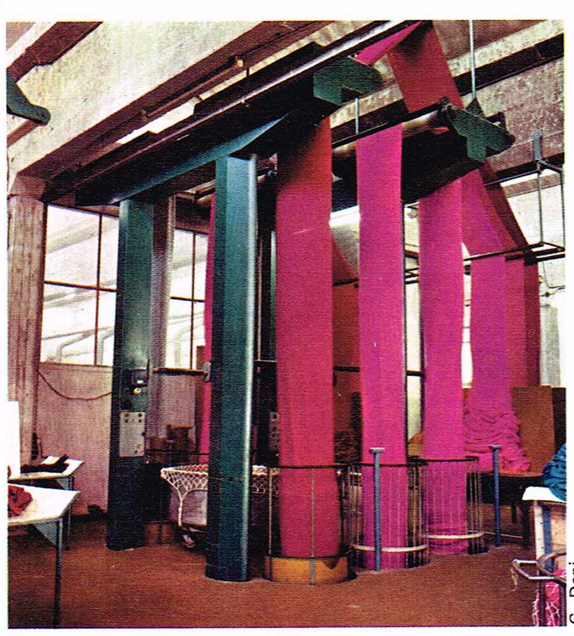
L'impression « au rouleau » consiste à graver un cylindre de cuivre pour former des creux qui pourront contenir le colorant sous forme de pâte épaisse. Après report de cette pâte sur le tissu et passage sur un cylindre chauffant qui accélère la migration du colorant dans la fibre, le tissu peut repasser sur un second cylindre de colorant, et ainsi de suite, à raison de 10 à 40 mètres par minute. Une variante consiste à utiliser des pigments du type de la phthalocyanine en suspension dans un hydrocarbure avec une résine thermodurcissable et une résine plastifiante. Par chauffage, le pigment reste « collé » sur la fibre. Si l'impression au rouleau convient particulièrement bien aux colorants substantifs et réactifs, on peut aussi l'utiliser pour les colorants de cuve : les réserves du cylindre contiennent le colorant réduit et le tissu ainsi imprimé passe dans un bain oxydant. Afin de rendre ces colorants réduits encore plus solubles dans l'eau, on peut estérifier les fonctions —OH par l'acide sulfurique en $—OSO_3Na$. Ces esters s'hydrolysent dans les bains oxydants; de cette façon on peut obtenir des teintes pastel très régulières.

Les colorants de développement servent également à l'impression : tout le tissu est imprégné soit d'une solution de naphtol, l'amine diazotée étant appliquée au

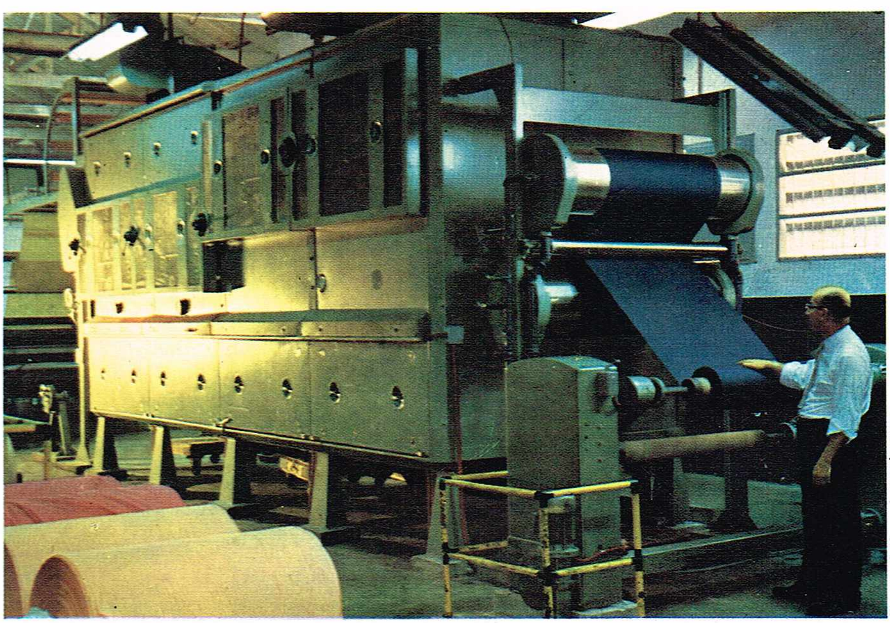
◀ *Page ci-contre, en haut, procédé artisanal de teinture d'écheveaux dans un quartier de Marrakech (Maroc).*



Richard Colin



C. Dani



Bayer A.G. - Leverkusen

▼ *A gauche, séchoir pour tissu à maille, à cycle intermittent. A droite, sortie du tissu, après fixage à chaud du colorant, dans une unité de teinture en continu.*

rouleau gravé, soit d'une solution d'amine diazotée, le naphtol étant imprimé au rouleau.

Une technique analogue est utilisée pour les colorants à mordant : le tissu est imprimé avec une pâte contenant le colorant et le mordant ; la teinte est développée et fixée grâce au passage sur un cylindre chauffant.

L'impression par corrosion consiste à réduire localement, selon le motif désiré, un colorant azoïque. On applique sur le tissu teint uniformément une pâte d'hydrosulfite de sodium grâce au cylindre gravé. Il se forme une amine incolore qui est éliminée par lavage en laissant une zone blanche de corrosion. Par contre, les colorants de cuve donnent dans ces conditions un dérivé leuco réoxydable : il faut alors l'estérifier (bloquer) par le chlorure de benzyle.

Tenues de la teinture

Les tissus colorés doivent convenir à certaines exigences selon leur usage et leur destination. Il va de soi qu'un tissu pour parasol devra avoir une bonne tenue à la lumière, alors que celui destiné à la confection des chemises devra garder ses qualités au lavage, et que les tissus de doublure devront montrer une bonne tenue au frottement et à la sueur. Parmi toutes ces exigences d'utilisation, il faut citer les plus importantes.

— La teinture d'un tissu doit être homogène, de façon à présenter une teinte bien uniforme, ce qui n'est pas toujours le cas des colorants au soufre.

— Une mauvaise tenue à la lumière peut se traduire par deux effets : décoloration et destruction du colorant ou destruction de la fibre à cause du colorant qui joue le rôle de catalyseur photochimique par l'énergie lumineuse qu'il peut accumuler.

— Un bon colorant doit être insoluble dans l'eau pour ne pas être éliminé par simple lavage (dissolution et effet mécanique du lavage). L'eau de mer ne convient pas à certains colorants.

— La tenue au chlore est de rigueur pour la majeure partie du linge de maison.

— Certains colorants sont sensibles aux acides ou aux bases. L'utilisation de savons basiques est alors à proscrire.

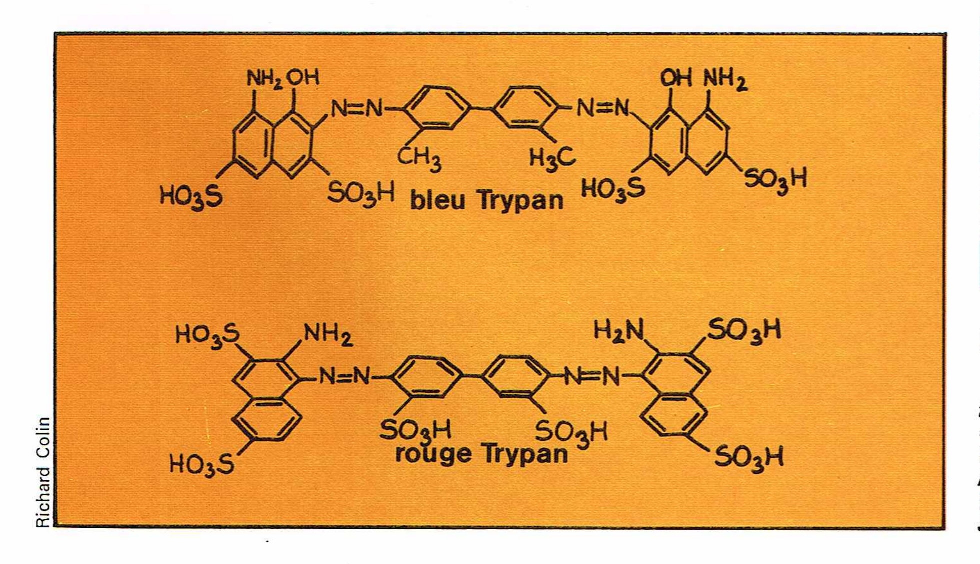
— Enfin certains colorants se décomposent à l'air : c'est le cas des colorants au soufre qui peuvent donner de l'acide sulfurique qui détruit la fibre.

Usages particuliers de certains colorants

Si les industries de la teinture et de l'impression sont les plus gros consommateurs des colorants de synthèse, d'autres secteurs les utilisent en de nombreuses applications.

Ainsi, les biochimistes se servent de colorants substantifs pour colorer sélectivement certaines parties des préparations microscopiques. Les chimistes, de leur côté, utilisent de nombreux colorants dérivés de la *phénolphtaléine* ou de colorants azoïques *(rouge Congo)* comme indicateurs de pH. Selon la concentration en protons d'une solution (acidité), ces colorants changent de couleur, ce qui permet le dosage des acides et des bases.

▼ ***Formules du bleu et du rouge trypan, colorants utilisés notamment pour la lutte contre les Protozoaires.***



Richard Colin

La *fluorescéine* et l'*éosine*, du groupe du triphénylméthane, servent à la coloration des eaux en vue de la connaissance du tracé souterrain des rivières.

La pharmacopée contient plusieurs colorants ayant des propriétés antibiotiques *(cyanines)*, pour la lutte contre les Protozoaires *(bleu* et *rouge trypan)*, anthelminthiques *(cyanines)*, comme désinfectants *(bleu de méthylène)*, etc.

L'industrie photographique moderne a un grand besoin de colorants :

— colorants sensibilisateurs (*cyanines* exclusivement) ;

— colorants filtres (couches-filtres, masques, filtres optiques) ;

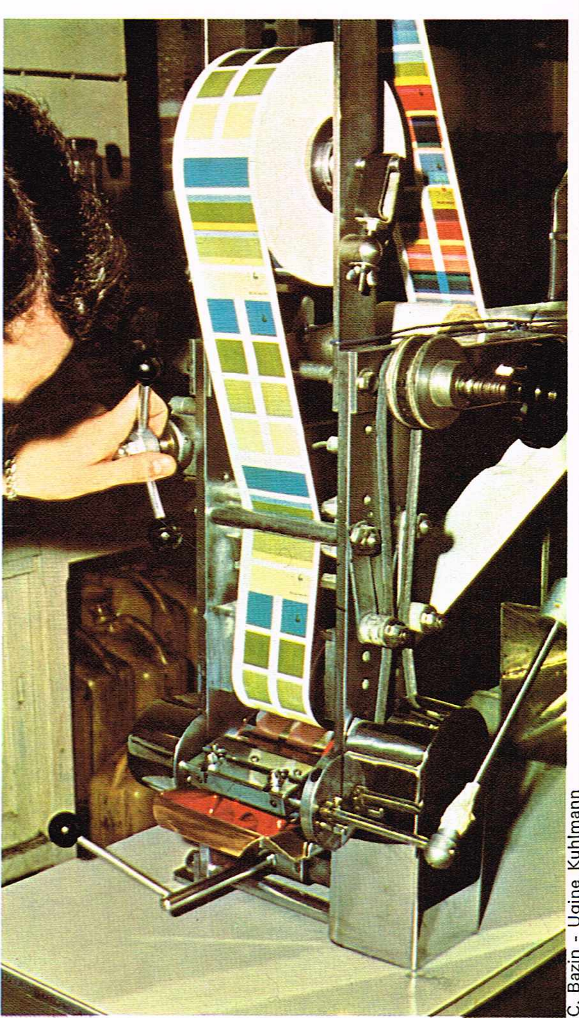
— colorants coupleurs (colorants développés *in situ* du type azométhinique) ;

— colorants images : Technicolor, Dye transfer, Polacolor.

En plus de toutes ces applications, les colorants à usage alimentaire ont pris une extension considérable avec l'accroissement des aliments en conserve. Malheureusement, les colorants naturels de ces aliments ne résistent pas à la cuisson et à la conservation, au détriment de l'aspect appétitif de ceux-ci. On utilise donc des colorants sous le contrôle d'une réglementation très sévère.

Enfin il ne faut pas oublier l'important usage des colorants du type azométhinique dans la teinture des cheveux.

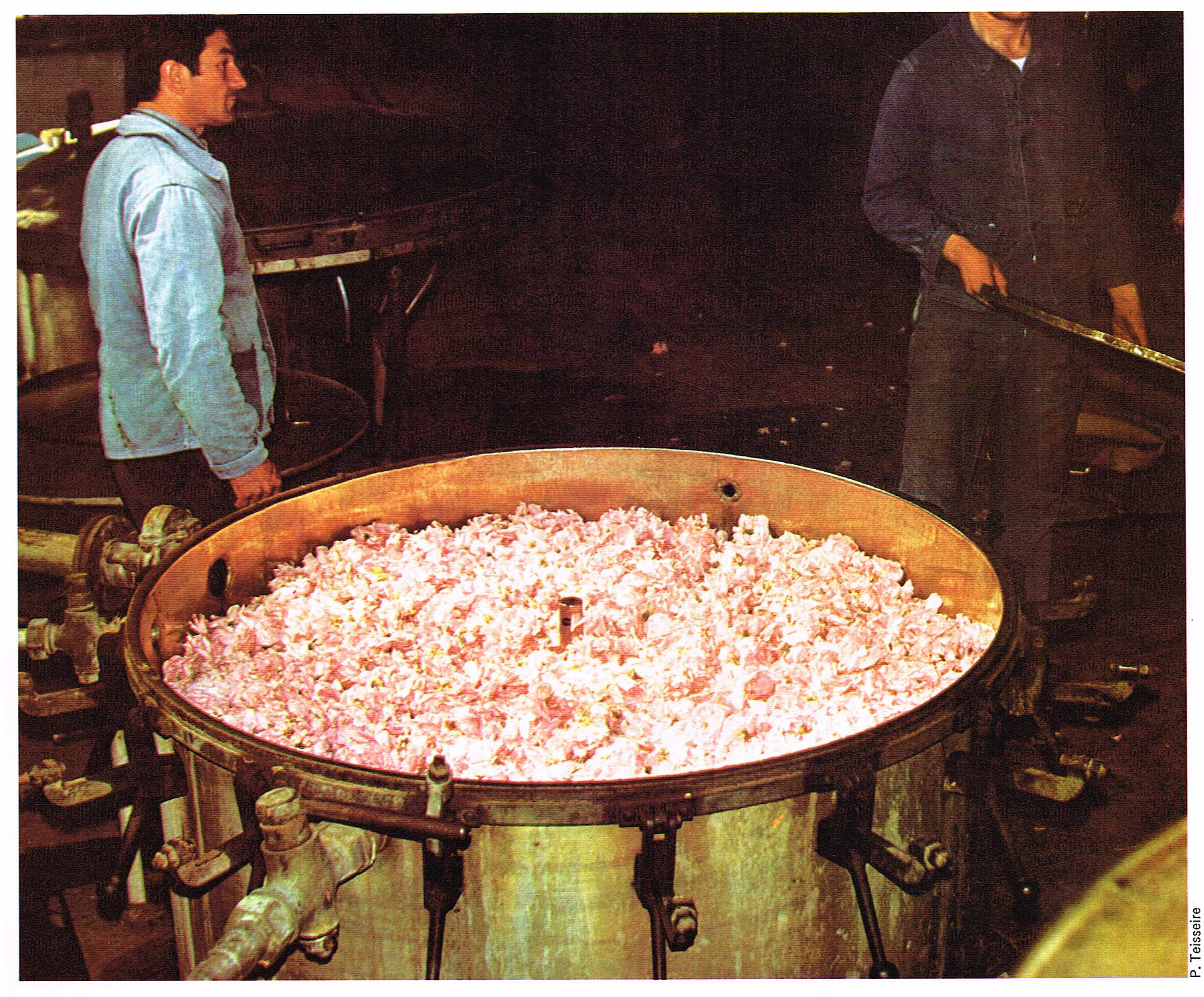
▶ ***Essais d'encres pour imprimerie.***



C. Bazin - Ugine Kuhlmann

BIBLIOGRAPHIE

GORE T. et JOSHI B., *Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters*, Academic Press, New York, 1962. - GRIGNARD V., *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1954. - SCHWEIZER H., *Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer Verlag, Berlin, 1964. - VENKATARAMAN K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1952.



P. Teisseire

▲ *Fabrication de l'essence concrète de rose de Grasse* **(Rosa centifolia).**

QUELQUES ASPECTS CHIMIQUES DES PARFUMS

La femme qui, d'un geste précis, passe un doigt parfumé derrière son oreille ou qui vaporise sur elle son parfum préféré ne soupçonne pas la somme de travaux et de connaissances chimiques qu'a nécessitée la confection de ce parfum. Il en est de même lorsque, transformée en ménagère, elle utilise des détergents ou tout autre article de ménage parfumés; également, lorsque la plupart d'entre nous utilisons une eau de toilette, ou bien lorsque nous nous lavons les mains avec une savonnette parfumée.

Tous ces parfums, qui ne se différencient la plupart du temps que par leur prix de revient, sont constitués d'un mélange harmonieusement équilibré de produits odorants naturels et synthétiques.

Produits odorants naturels

Les produits naturels sont constitués par des dérivés de **produits végétaux** tels que les huiles essentielles et les produits d'extraction par les solvants volatils; des **produits d'origine animale** sont également utilisés, tels que le musc, l'ambre ou la civette.

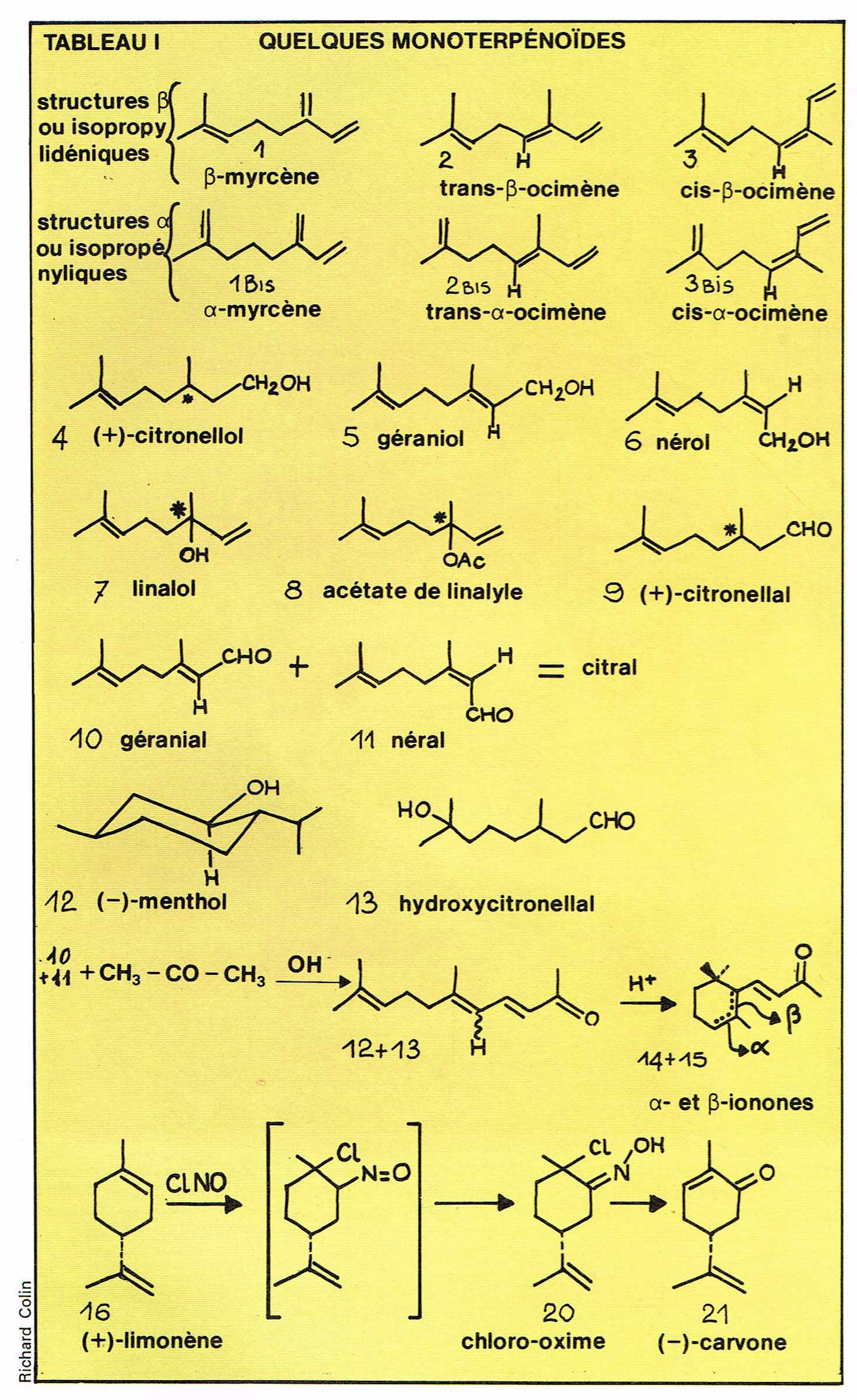
Les *huiles essentielles* sont obtenues par entraînement à la vapeur d'eau (hydrodistillation) de différents matériaux végétaux tels que fleurs, feuilles, tiges ou plantes entières. Elles peuvent être également obtenues par expression, c'est le cas des fruits de *Citrus* en général (orange, citron, bergamote, limette, etc.).

On connaît actuellement plus de 2 000 huiles essentielles, dont près de 200 font l'objet de transactions commerciales internationales importantes. Une centaine d'entre elles sont d'un usage courant; parmi elles, une trentaine sont obtenues annuellement en quantités comprises entre 100 et 1 000 tonnes. Une dizaine de ces huiles essentielles servent de matières premières pour d'importantes synthèses.

Plus de 90 % de ces huiles essentielles sont constituées principalement par des *terpénoïdes,* parmi lesquels on trouve des hydrocarbures, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des oxydes, des acides, des esters, des lactones, etc.

Parmi ces terpénoïdes, les plus abondants sont les *mono-* et les *sesquiterpénoïdes;* on y trouve également quelques hémiterpénoïdes et quelques diterpénoïdes.

Tous ces composés peuvent être considérés comme résultant formellement de la condensation de deux ou de plusieurs unités isopréniques. Cette règle est due à O. Wallach, qui est le véritable fondateur de la chimie des terpénoïdes (prix Nobel de chimie 1910); elle a été ultérieurement précisée par R. Robinson (prix Nobel 1947), et largement généralisée par L. Ruzicka (prix Nobel 1939).



▲ **Tableau I :** ***structures de quelques* monoterpénoïdes.**

Étude succincte des terpénoïdes

Monoterpénoïdes

Parmi les hydrocarbures monoterpéniques aliphatiques (tabl. I), les plus importants sont le *myrcène 1* et les *ocimènes 2* et *3*. La détermination de la structure de ces hydrocarbures, des ocimènes notamment, a fait l'objet de travaux très importants et de controverses passionnées en ce qui concerne la position de la double liaison isolée. En effet, les structures *1, 2* et *3* sont appelées β ou isopropylidéniques, les structures *1 bis, 2 bis* et *3 bis* sont appelées α ou isopropényliques. Les méthodes spectroscopiques modernes ont tranché définitivement cette controverse, et actuellement on sait que tous les composés naturels possèdent la structure β. Les structures α sont obtenues par synthèse ou sont des « artefacts » résultant de traitements chimiques des premiers.

Nous verrons que le β-myrcène *1* a une importance industrielle considérable ; de leur côté, les cis- et trans-β-ocimènes *3* et *2* jouent un rôle olfactif important dans les huiles essentielles de lavande, lavandin, géranium, néroli et basilic, notamment.

A côté de ces carbures, on trouve des alcools, dont les principaux sont le *citronellol 4,* le *géraniol 5* et le *nérol 6*. Ces deux derniers alcools présentent le même type d'isomérie géométrique que celui rencontré dans les β-ocimènes. Le géraniol se trouve dans l'essence de citronnelle et de palmarosa. Le citronellol *4* possède un carbone asymétrique ; on le rencontre sous la forme lévogyre (parfois appelée improprement rhodinol) dans les essences de rose et de géranium ; la forme dextrogyre se trouve dans la citronnelle.

Un autre alcool très important est le *linalol 7* qui, avec son acétate *8*, constitue plus de 80 % de la composition d'un grand nombre d'essences : lavande, lavandin, sauge sclarée, bergamote, néroli, petit-grain, bois de rose, coriandre, etc. Il se présente également soit sous la forme gauche, la plus répandue, soit sous la forme droite.

Les aldéhydes correspondant à ces différents alcools sont le *citronellal 9,* que l'on rencontre dans les essences de citronnelle et d'*Eucalyptus citriodora,* le *géranial 10* et le *néral 11,* désignés généralement sous le nom collectif de *citral,* et qui sont les constituants principaux des essences de lemongrass et de *Litsea cubeba*.

Le (+)-citronellal, peu utilisé en soi, sert de matière première à la fabrication du (—)-*menthol* de synthèse *12*, constituant fondamental des essences de menthe, ainsi qu'à un produit de synthèse pure, l'*hydroxycitronellal 13* possédant une très fine odeur florale du type lilas et muguet.

De son côté, le *citral 10 + 11* sert à la préparation d'une importante série de composés à odeur de violettes, les α- et β-*ionones 14* et *15,* ainsi qu'aux méthyl-ionones. Les premières sont obtenues par condensation du citral avec l'acétone en milieu alcalin ; on obtient ainsi par une réaction d'aldolisation et de crotonisation des *pseudo-ionones 12* et *13*. Ces dernières sont cyclisées en α- et β-*ionones 14* et *15* par un traitement en milieu acide concentré. Les méthyl-ionones sont obtenues de façon analogue en remplaçant l'acétone par la méthyléthylcétone ; leur odeur est du type boisé plutôt que floral.

Parmi les hydrocarbures monoterpéniques monocycliques, il faut citer le *limonène 16,* dont la forme racémique est appelée *dipentène 4*. Le (+)-limonène est le constituant majeur des essences d'orange et de citron.

Il peut être obtenu synthétiquement soit sous forme racémique par pyrolyse de l'α-*pinène 17,* soit sous forme optiquement active par pyrolyse du β-*pinène 18*. Ces deux derniers composés sont des hydrocarbures terpéniques bicycliques extraits des essences de térébenthine, dont les plus abondantes fournissent les pinènes gauches. La pyrolyse du (—)-β-pinène conduit au (—)-limonène.

L'hydrogénation des (—)-α et β-pinènes fournit le (—)-*cispinane 19,* dont la pyrolyse conduit au (—)-dihydromyrcène *22*. Ce dernier, dans des conditions technologiques déterminées, fournit le (+)-citronellol *4,* le (+)-citronellal *9,* l'hydroxycitronellal *13,* etc. De même, la pyrolyse du β-pinène fournit le myrcène qui, par l'intermédiaire d'un dérivé chloré, fournit, suivant les conditions, le géraniol, le nérol, le linalol, l'α-terpinéol *23* ou le myrcénol *24*. On comprend ainsi toute l'importance industrielle que présente le myrcène.

Toutes ces réactions sont résumées de façon très schématique dans le tableau II. Elles représentent partiellement l'aspect moderne de la chimie des pinènes.

Il en existe un autre, beaucoup plus ancien, toujours fort utilisé, et qui débuta par la synthèse du camphre, réalisée en France par Berthelot en 1858. Ce deuxième aspect utilise les réactions acido-catalysées des α- et β-pinènes mettant en œuvre plusieurs transpositions de Wagner-Meerwein. Le tableau III schématise très succinctement l'obtention industrielle du *bornéol 25,* de l'*isobornéol 26* et du *camphre 27*. Les réactions indiquées dans la partie droite du tableau ne sont pas utilisées industriellement à cause de leur prix de revient trop élevé.

Parmi les monoterpénoïdes, il nous faut également signaler l'importance de la *carvone 21,* qui se présente sous la forme dextrogyre dans l'essence de carvi et sous la forme lévogyre dans l'essence de menthe crépue. On a montré actuellement de façon irréfutable que l'odeur des

TABLEAU II ASPECTS MODERNES DE LA CHIMIE INDUSTRIELLE DES PINÈNES

17 (−)-α-pinène
16 (±)-limonène
3 cis-β-ocimène
3bis cis-α-ocimène

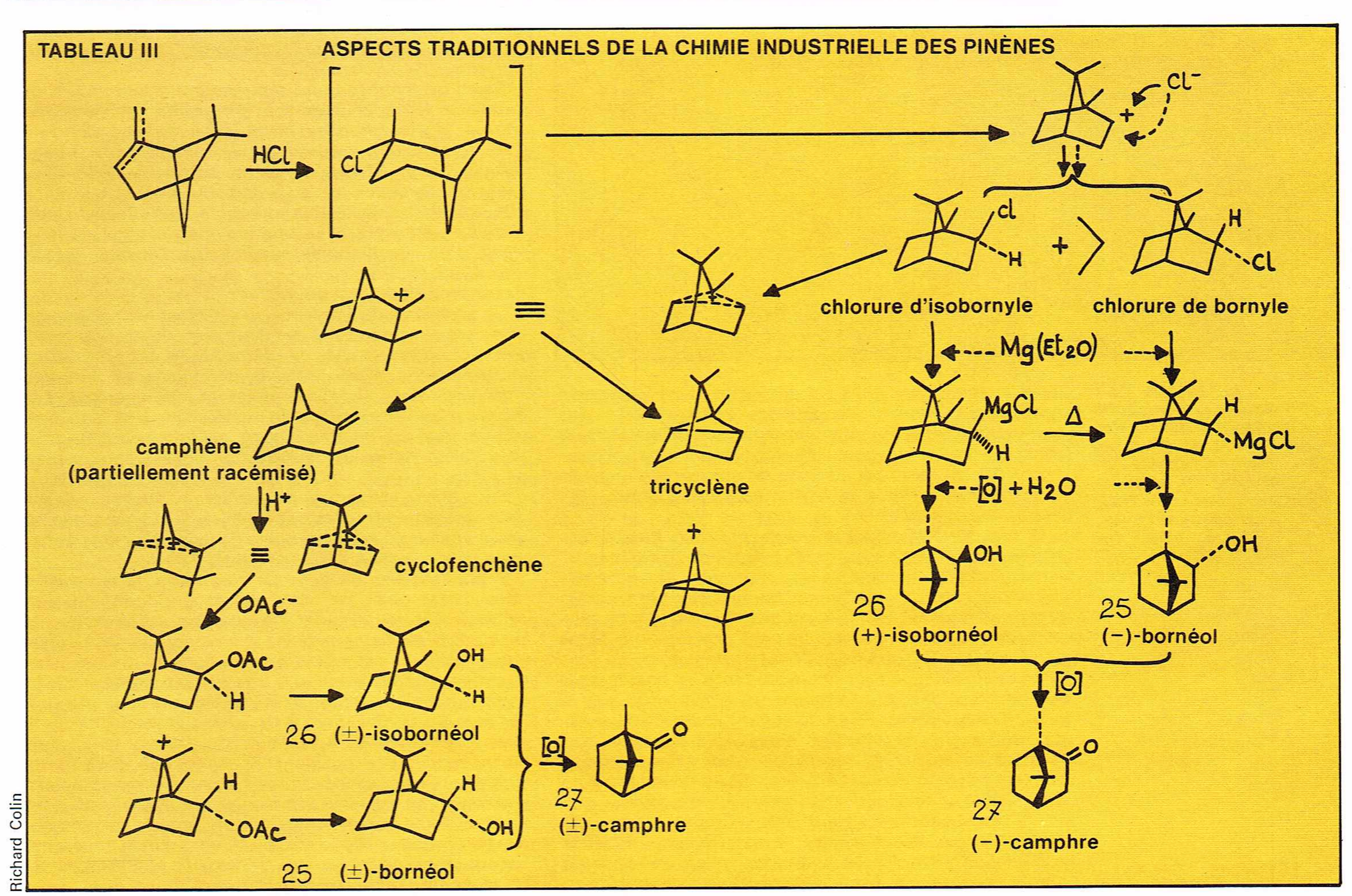
18 (−)-β-pinène
16 (−)-limonène
16bis
1 β-myrcène
5 géraniol
6 nérol
7 (±)-linalol
23 (±)-α-terpinéol
24 myrcénol

17 (−)-α-pinède
18 (−)-β-pinède
H_2
19 (−)-cispinane
Δ
22 (−)-dihydromyrcène

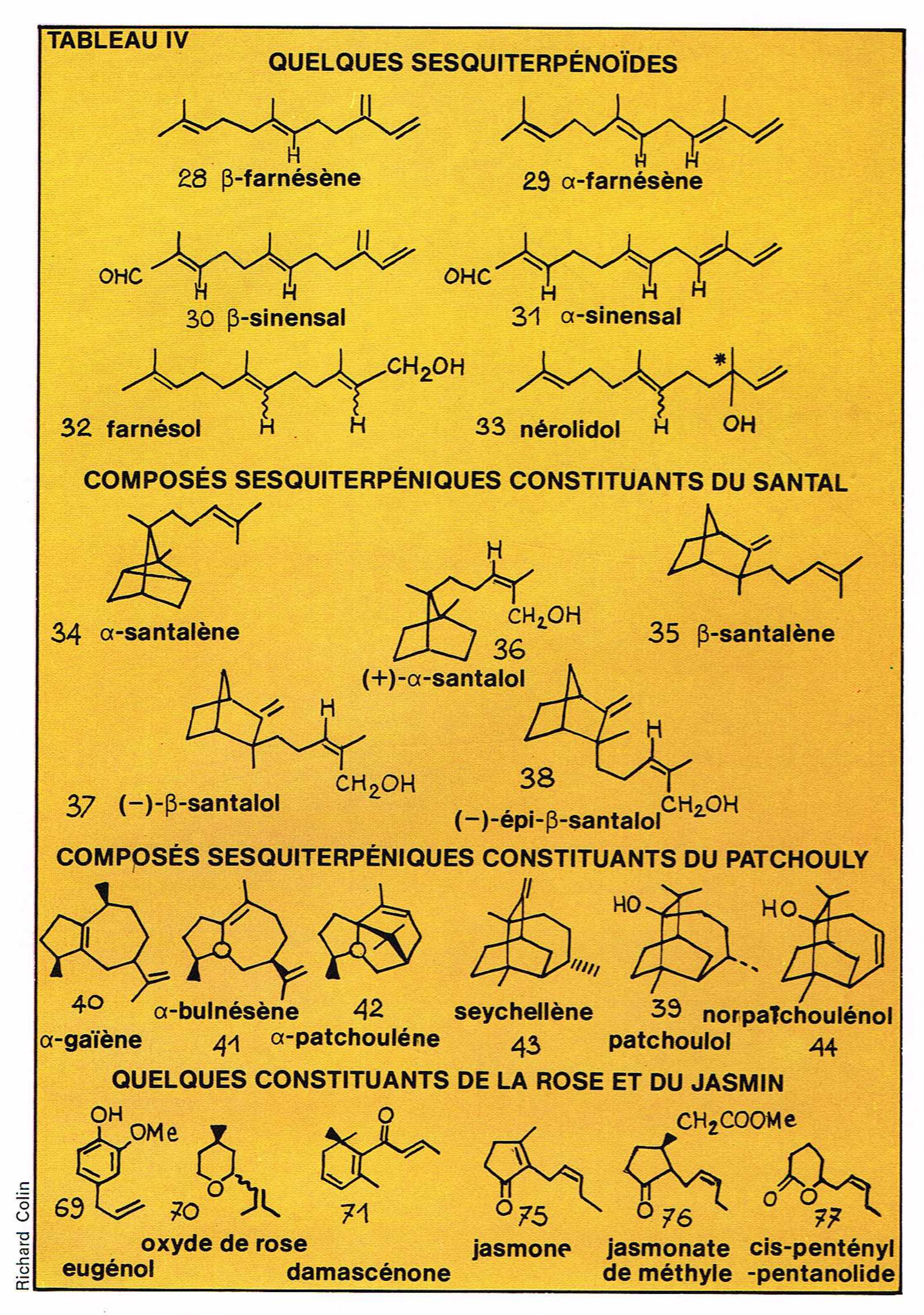
◀ Tableau II : aspects modernes *de quelques réactions de la chimie industrielle des pinènes.*

▼ Tableau III : aspects traditionnels *de la chimie industrielle des pinènes.*

Richard Colin



Richard Colin



▲ **Tableau IV :** ***structures de quelques sesquiterpénoïdes et de leurs principaux composants.***

deux antipodes optiques est différente. C'est la carvone gauche qui possède l'importance industrielle la plus grande. Elle peut être obtenue systématiquement à partir du (+)-limonène, par l'intermédiaire de la chloro-oxime *20*, préparée par addition du chlorure de nitrosyle ClNO (Tilden, 1860) et hydrolyse subséquente.

Sesquiterpénoïdes

Si l'on connaît actuellement environ 200 monoterpénoïdes (à l'exclusion du groupe des iridoïdes généralement inodores) répartis en une quinzaine de squelettes différents, en revanche, les sesquiterpénoïdes forment un groupe de plus de 1 000 composés répartis en une centaine de squelettes. Il n'est donc pas envisageable de les analyser dans le cadre de cette monographie.

Les sesquiterpènes aliphatiques sont les homologues isopréniques des monoterpénoïdes. C'est ainsi que le *β-farnésène 28* est l'homologue du myrcène; l'*α-farnésène 29*, celui du trans β-ocimène. Au β-farnésène correspond un aldéhyde, le *β-sinensal 30*; à l'α-farnésène correspond l'*α-sinensal 31*. Ces deux aldéhydes sont d'importants constituants des essences d'orange.

En ce qui concerne les alcools sesquiterpéniques aliphatiques, les plus répandus sont le *farnésol 32* et le *nérolidol 33*. On les rencontre dans les essences de néroli, de rose, de cabreuva, de *Melaleuca viridiflora*, dans les concrètes de rose et de jasmin (une *essence concrète* est un produit solide ou semi-solide résultant du traitement des matières premières végétales par des dissolvants volatils, généralement l'hexane ou le benzène, suivi de l'élimination de ces dissolvants par distillation). La présence d'une double liaison supplémentaire implique que le nérolidol présente deux isomères géométriques présentant chacun deux antipodes optiques. Quant au farnésol, il présente quatre isomères géométriques.

Principales essences à constituants sesquiterpéniques

Parmi les produits largement utilisés par la parfumerie, on trouve les trois essences suivantes, qui ne sont pratiquement constituées que par des sesquiterpénoïdes; il s'agit du *santal*, du *patchouli* et du *vétiver*. Nous allons en indiquer les principaux constituants (tableaux IV et V).

Essence de bois de santal

L'essence de bois de santal, obtenue à partir d'arbres poussant aux Indes et en Chine, renferme environ 90 % d'un mélange d'α- et de *β-santalols*. Outre ces alcools, on y rencontre en particulier l'α- et le *β-santalènes 34* et *35*, ainsi que de petites quantités des aldéhydes et des acides correspondant aux santalols.

Le mélange des santalols naturels est constitué par environ 70 % de (+)-α-santalol *36*, 20 % de (—)-β-santalol 37 et 10 % de (—)-épi-β-santalol *38*.

Le β-santalène est le premier sesquiterpène pour lequel Semmler ait proposé une structure exacte en 1910. La synthèse de tous ces composés a été réalisée en laboratoire, mais pour l'instant aucune synthèse industrielle économique n'a encore été réalisée.

L'essence de bois de santal possède une très fine odeur boisée et poudrée.

Essence de feuilles de patchouli

Comme la précédente, l'essence de feuilles de patchouli est connue et utilisée depuis très longtemps. Mais alors que dans le santal presque tous les constituants sont odorants, dans l'essence de patchouli pratiquement 95 % de ces constituants sont inodores ! Il s'agit d'un mélange complexe de carbure sesquiterpénique et d'un alcool tricyclique, le *patchoulol 39*.

Parmi les hydrocarbures représentant environ 45 % de l'essence, les principaux sont l'*α-gaïène 40*, l'*α-bulnésène 41*, l'*α-patchoulène 42* et le *seychellène 43*.

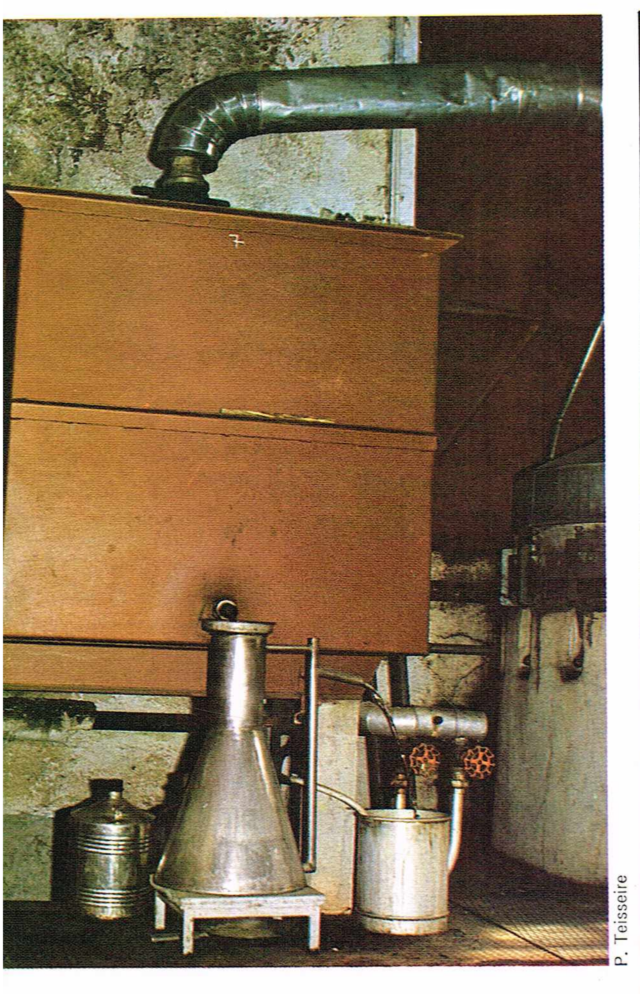
Le patchoulol a été isolé pour la première fois à l'état pur par Gal en 1869; il constitue environ 40 à 45 % de l'essence. Sa structure n'a été définitivement établie qu'en 1963. Mais le principal responsable de l'odeur du patchouli n'a été isolé, et sa structure établie, qu'en 1970. Il s'agit d'un alcool norsesquiterpénique appelé *norpatchoulénol 44*.

Essence de racines de vétiver

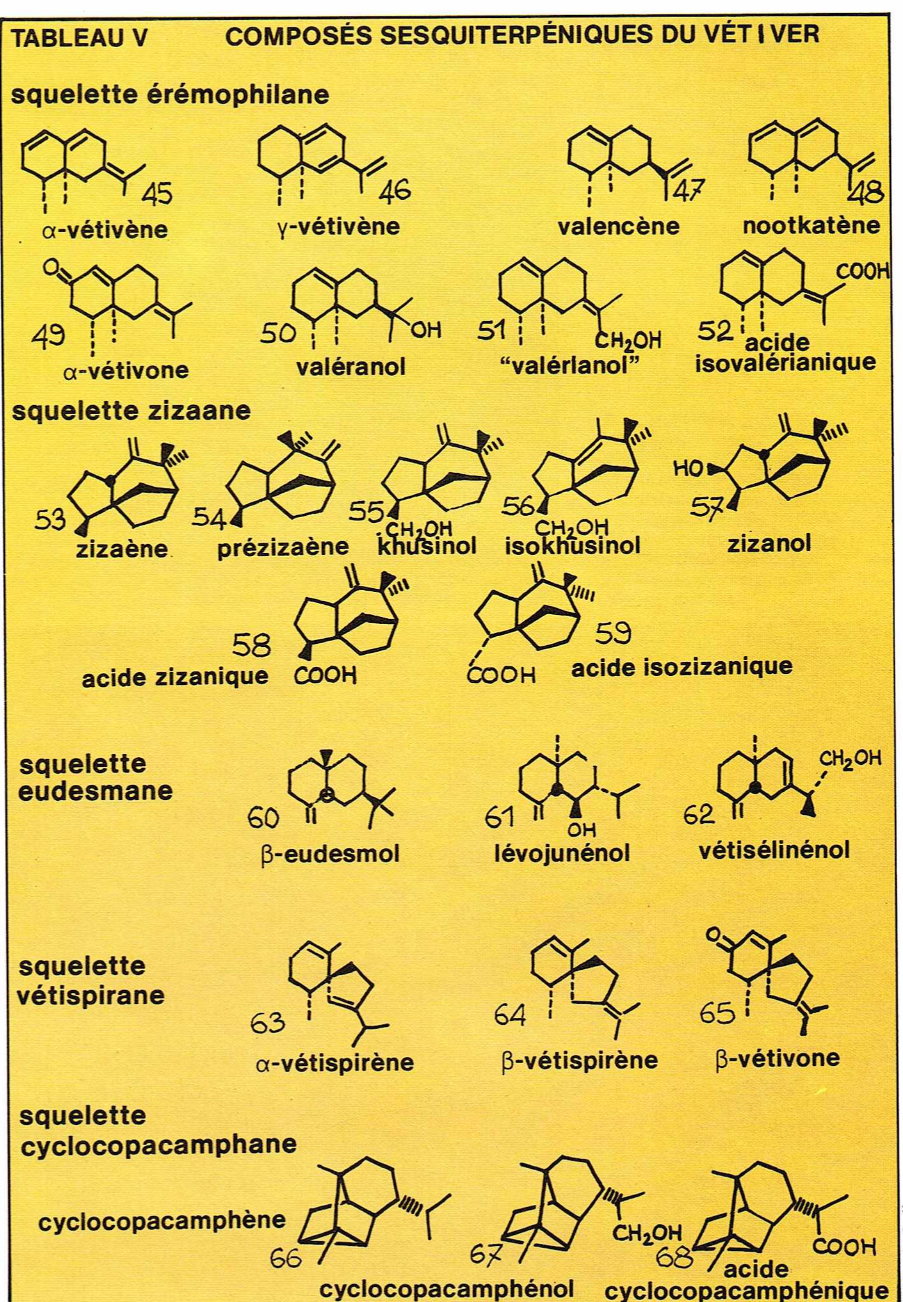
Le problème de l'essence des racines de vétiver est plus complexe que celui des deux précédents. D'abord, il existe plusieurs variétés de vétiver. Celle qui est presque exclusivement utilisée dans la parfumerie est *Vetiveria zizanoides Stapf*, Graminée poussant à Haïti, à Java, à la Réunion, au Brésil et en Inde méridionale. Une deuxième variété, *Vetiveria nigritana Benth*, est originaire d'Angola. La dernière variété est le *Khus*, qui pousse dans le nord de l'Inde.

Par ailleurs, l'essence de vétiver, contrairement aux deux précédentes, n'est pas utilisée uniquement pour elle-même, mais est susceptible de subir différents traitements conduisant à des « spécialités ».

Enfin, l'essence de *Vetiveria zizanoides*, la seule dont nous dirons quelques mots, présente une composition extrêmement complexe et presque tous ses constituants sont odorants. Ils se rattachent à cinq principaux squelettes sesquiterpéniques : l'*érémophilane*, le *zizaane*, l'*eudesmane*, le *vétispirane* et le *cyclocopacamphane*. Cette essence est caractérisée par la présence de deux cétones, l'α- et la *β-vétivone*, dont la teneur moyenne est de 15 % mais atteint parfois 25 %. Toutefois, ce sont les alcools qui occupent une position privilégiée (60 à 65 % de l'essence) ; leur acétylation fournit un mélange complexe d'acétates fort apprécié des parfumeurs. Ces alcools sont nombreux, et leurs structures ne sont pas encore complètement élucidées. Sur le tableau V, nous avons représenté les structures certaines des principaux constituants de l'essence de *Vetiveria zizanoides*.



P. Teisseire



◄▲ *A gauche, stade de l'obtention d'une* **huile essentielle** *sortant du condenseur. Ci-dessus,* **tableau V** : *structures certaines des principaux constituants de l'essence de* **Vetiveria zizanoides.**

Substances naturelles à odeur florale

Bien que tous les produits dont nous venons de parler soient importants pour l'élaboration d'un parfum, il ne saurait être de beaux parfums sans note rosée ou jasminée. Ces notes peuvent être apportées par les essences concrètes ou absolues de rose et de jasmin pour les parfums dits « de luxe » ou « couture » (les *essences absolues,* ou *Absolues,* résultent du traitement par l'alcool éthylique des essences concrètes; la suspension ainsi obtenue est filtrée, et le filtrat est privé de l'alcool par distillation). Toutefois, ces odeurs sont toutes aussi importantes pour l'élaboration de parfums à prix beaucoup plus modestes, utilisés pour confectionner des eaux de Cologne, de toilette, ainsi que dans celle des parfums pour les cosmétiques en général. Il est donc de première importance de connaître la composition chimique de ces deux produits, dont les prix actuels dépassent plusieurs milliers de francs. En connaître la composition chimique, c'est être en mesure d'essayer de reproduire ces produits à l'aide de composés définis synthétiques et d'en obtenir ainsi des reproductions qui, bien que caricaturales, fourniront aux parfumeurs des éléments indispensables à des prix de revient infiniment plus modestes.

Essences de rose

En ce qui concerne la rose, nous avons déjà rencontré plusieurs constituants fort importants : le (—)-*citronellol,* le *géraniol,* le *nérol,* le *linalol;* tous ces alcools ont des odeurs rosées avec des inflexions différentes. A ces constituants, il faut ajouter leurs acétates, mais surtout l'alcool phényléthylique qui en est le constituant le plus important, le *farnésol,* des traces d'*eugénol 69* et son éther méthylique, etc.

Ces constituants concernent les essences concrètes de rose, principalement obtenues à partir de la variété *Rosa centifolia* qui croît dans la région de Grasse et au Maroc. Les essences distillées de rose, de leur côté, sont obtenues à partir de la variété *Rosa damascena* qui pousse en Bulgarie et en Turquie. Dans ces dernières, la proportion des constituants ci-dessus est totalement différente, notamment en ce qui concerne celle de l'alcool phényléthylique qui y est très faible. Par ailleurs, on y rencontre des constituants spécifiques tels que les *oxydes de rose 70* et la *damascénone 71.*

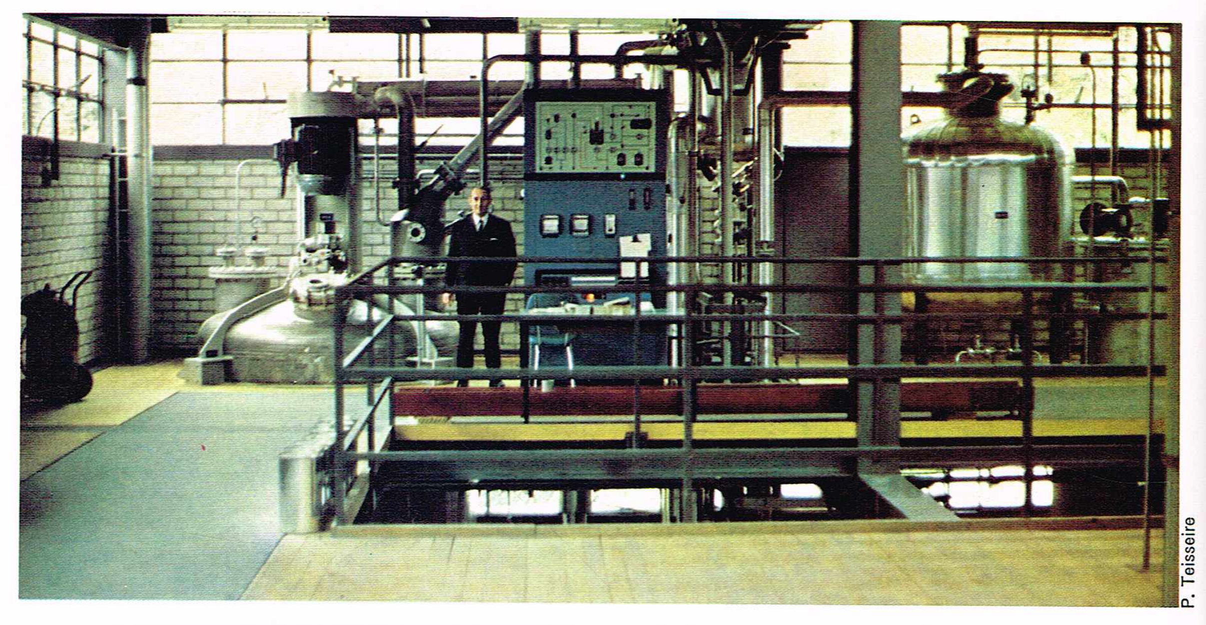
Essences de jasmin

De leur côté, les essences concrètes de jasmin sont obtenues à Grasse, en Italie, en Espagne, en Égypte et en Algérie à partir de la variété *Jasminum grandiflorum* ou jasmin royal. L'essence absolue renferme environ 30 à 35 % d'un mélange de diterpénoïdes aliphatiques *(isophytol 72, phytol 73, géranyllinalol 74)* et d'*acétate de phytyle.* Ces composés sont inodores mais jouent un rôle très important dans l'emploi des absolues jasmin en parfumerie.

Ensuite, les constituants les plus importants sont l'*acétate de benzyle* (20 %), l'*alcool benzylique,* le *linalol* et le *benzoate de benzyle;* les teneurs en ces trois substances atteignent ou dépassent 10 %.

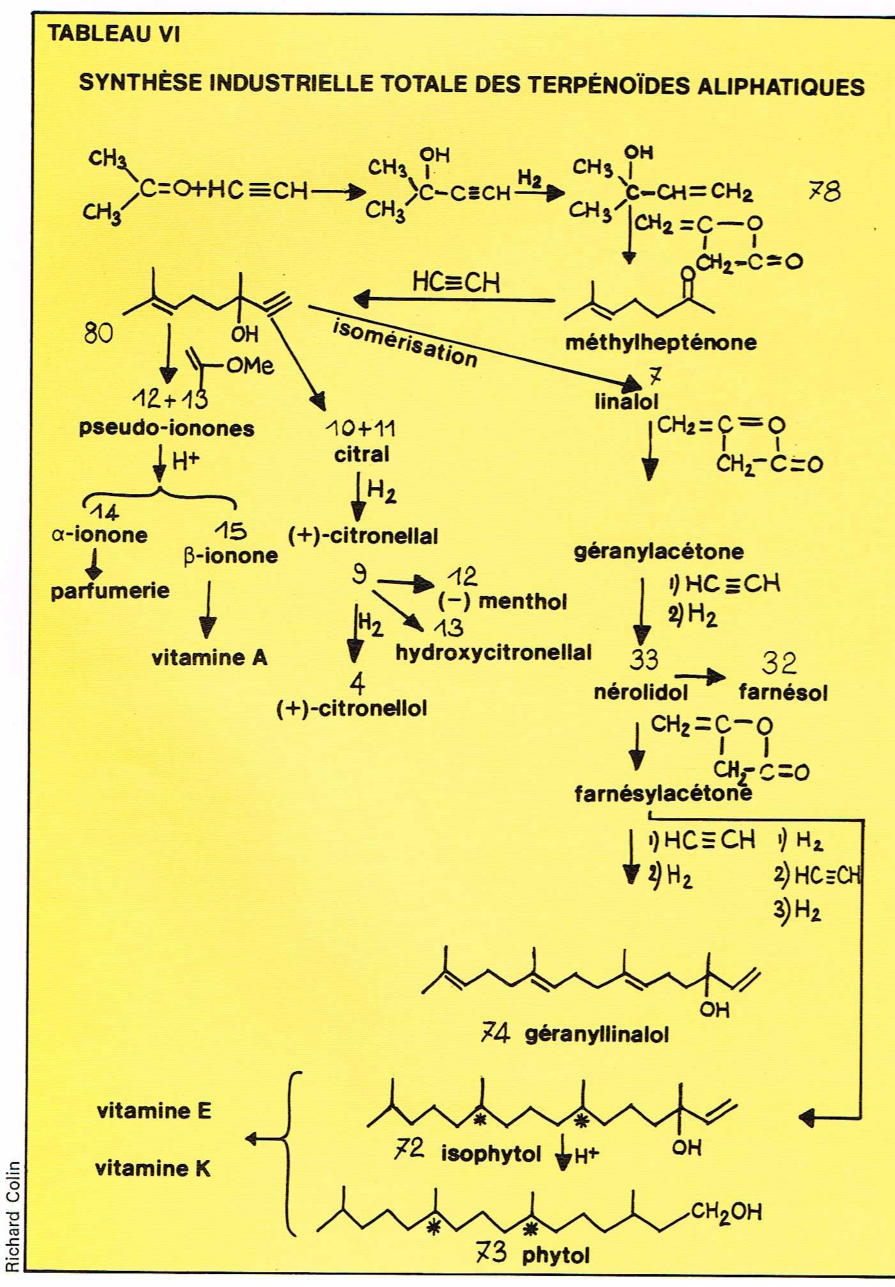
On y trouve également le *nérolidol,* la *jasmone 75,* le *jasmonate de méthyle 76,* le *cis-pentényl pentanolide 77,* ainsi que des traces d'*anthranilate de méthyle,* de *N-méthyl anthranilate de méthyle,* d'*indole,* à côté de très nombreux constituants importants sur le plan olfactif mais non encore identifiés.

▶ *Atelier de synthèse de la* méthyl hepténone.



P. Teisseire

▼ Tableau VI : *schéma de la synthèse industrielle totale des* terpénoïdes aliphatiques.



Richard Colin

Produits odorants synthétiques

Synthèse industrielle des terpénoïdes aliphatiques

Tout ce qui précède montre l'importance qualitative et quantitative des terpénoïdes aliphatiques pour l'industrie de la parfumerie. Il était donc indispensable à cette dernière, afin d'éviter les contraintes dues aux fluctuations et les spéculations inhérentes aux marchés des produits naturels, d'être maître de la synthèse totale de ces substances.

Par ailleurs, ces terpénoïdes sont également indispensables à la grande industrie pharmaceutique internationale (Hoffmann-La Roche, B. A. S. F., Rhône-Poulenc). En effet, la fabrication des vitamines E et K implique la synthèse du phytol ou de l'isophytol ; celle de la vitamine A utilise la β-ionone, dérivant du citral comme matière première. Or, la production totale des essences de lemongrass génératrices de citral est de l'ordre de 2 000 tonnes/an, alors que la production mondiale de vitamine A est de plusieurs milliers de tonnes/an.

La synthèse totale de ces terpénoïdes est schématisée dans le tableau VI. Ce type de synthèses est généralement appelé « synthèses acétyléniques ». L'examen du tableau VI illustre cette appellation.

Synthèses diverses

Dans le cadre de la synthèse totale, signalons que plusieurs centaines de substances odorantes synthétiques autres que celles dont nous avons eu l'occasion de parler sont fabriquées annuellement par l'industrie de la parfumerie. Par ailleurs, des milliers de substances nouvelles sont également synthétisées dans les laboratoires de recherche de cette industrie afin d'enrichir de nouvelles notes odorantes la palette du parfumeur.

Nous avons parcouru à une vitesse vertigineuse ce large panorama parfumé au cours duquel certaines odeurs ont retenu plus particulièrement notre attention, en éclipsant d'autres qui, certes, sont également fort importantes. Toutefois, notre objectif n'était pas d'être exhaustif mais plutôt d'illustrer quelques aspects chimiques des parfums et de montrer ainsi la grande complexité chimique qui se cache derrière ce mot, *« parfum »*.

BIBLIOGRAPHIE

GUENTHER E., *The Essential Oils* (6 volumes), Van Nostrand Reinhold & C°. — Sir John SIMONSEN, *The Terpenes* (5 volumes), Cambridge University Press. — ARCTANDER S., *Perfume and Flavor Chemistry* (2 volumes), Montclair N. J. (U.S.A.). — NAVES Y. R., *Technologie et chimie des parfums*, Masson. — TEISSEIRE P., *la Chimie des substances odorantes* (en préparation), P.U.F.

INDUSTRIE DU VERRE

Les verres sont des substances amorphes qui, à l'isotropie des liquides, associent la cohésion des solides. On a pu les considérer comme des liquides de viscosité élevée, ne présentant pas, de ce fait, un point de fusion bien défini ; lorsqu'on les chauffe, leur viscosité diminue, et ils deviennent d'abord pâteux, puis fluides.

La courbe température-temps que fournit l'analyse thermique des verres ne présente pas de palier comme dans le cas des alliages, dans des intervalles plus ou moins grands de température, mais une allure presque linéaire, d'où la comparaison que l'on peut faire avec des liquides surfondus, dans lesquels se produit une augmentation considérable de la vitesse des déplacements moléculaires.

A la température ambiante, les verres ne sont pas dans un état d'équilibre thermodynamique, mais sont potentiellement instables par rapport à l'état cristallin. Cette tendance à cristalliser (ou à se dévitrifier) a une grande importance pratique dans l'industrie du verre.

Chimiquement, plusieurs substances sont aptes à donner des verres ; parmi les verres constitués d'un seul composé, rappelons le verre soluble (silicate de sodium) et le verre de quartz (silice pure) ; mais, en général, le verre est le résultat de la fusion de plusieurs constituants (silicates, borates, phosphates métalliques, etc.).

Matières premières

Pour qu'il y ait formation de verre, il faut que les composants du mélange aient une vitesse de cristallisation faible. Cette condition est satisfaite par les anhydrides et les sels correspondants. On utilise donc différents composés chimiques, choisis en fonction des caractéristiques du produit désiré. Parmi les principaux composants, on compte : la *silice*, SiO_2, utilisée généralement comme composant de base, le *calcaire*, la *dolomie*, la *soude* et les *déchets de verre*. Outre les sables siliceux, généralement des quartzites ou des types de sables présentant des infiltrations kaoliniques, on utilise, pour favoriser la fusibilité, le carbonate de calcium et le sulfate de sodium, qui permettent en outre de maintenir la viscosité dans un certain intervalle, ce qui prolonge la période durant laquelle le travail est possible.

L'action de la silice et des fondants est complétée par l'addition de stabilisants, sous forme d'oxydes basiques. L'emploi de l'oxyde de magnésium constitue un apport utile pour le travail mécanique du verre ; son très faible coefficient de dilatation thermique en augmente considérablement la résistance aux variations de température, tandis que ses caractéristiques chimiques tendent à élargir l'intervalle entre la température de fusion et la température de viscosité maximale.

▼ L'industrie produit de nombreux types de verres dont chacun possède des caractéristiques chimiques propres en fonction des emplois auxquels il est destiné : ici, fabrication de verre bombé.



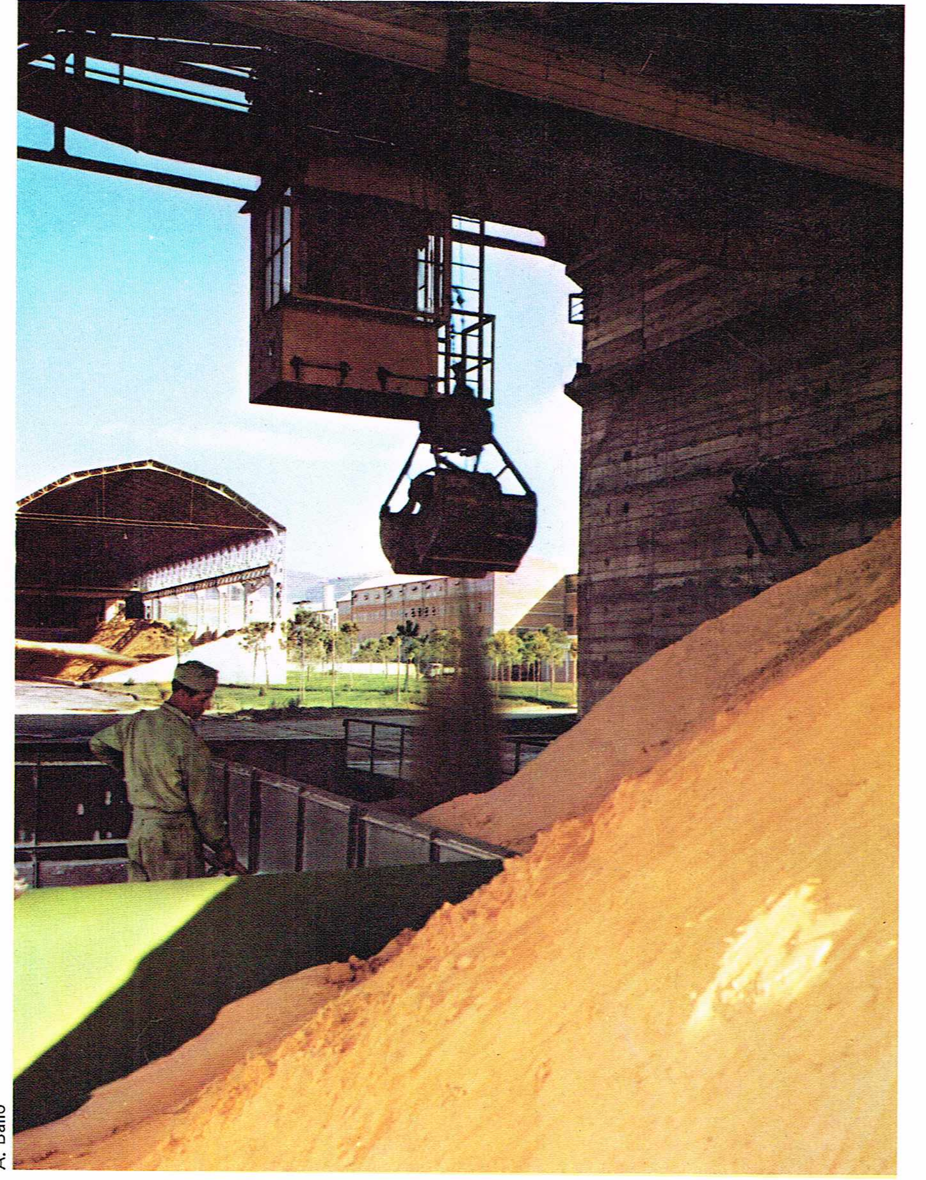
Carlos Santos-Rapho

Les déchets de verre sont utilisés comme fondants complémentaires ; leur fonction est de faciliter le processus de fusion par une préfusion facile, susceptible d'amorcer et d'améliorer la fusion des composés chimiques.

En agissant convenablement sur la composition chimique du mélange, on peut en modifier les propriétés physico-chimiques. L'augmentation de la teneur en SiO_2 a pour effet d'augmenter la dureté et la résistance du verre, mais lui confère en contrepartie une plus grande difficulté de fusion et entraîne une plus grande fragilité du produit. L'addition de quantités convenables de chaux, en remplacement de parties salines sodio-potassiques, réduit considérablement la fragilité du verre. Le sulfate de baryum améliore la souplesse et l'éclat du verre, tandis que l'oxyde de zinc en augmente la résistance mécanique. L'acide borique réduit le coefficient de dilatation thermique, l'alumine favorise la fusibilité et s'oppose à la dévitrification.

Les propriétés du verre peuvent également être modifiées en agissant d'une manière opportune sur les cycles thermiques. Un refroidissement rapide, en effet, confère au verre fragilité et dureté, alors qu'un refroidissement lent et ménagé en accroît l'élasticité. En outre, en ramollissant une masse fluide vitreuse au moyen de souffleurs spéciaux, puis en la refroidissant brusquement, on obtient un verre trempé possédant de très bonnes caractéristiques mécaniques et dont la cassure produit de très petits débris, ce qui rend ce matériau particulièrement adapté aux applications qui exigent une marge de sécurité élevée, comme les pare-brise d'automobiles.

▼ *Matières premières pour la fabrication du verre dans une usine Saint-Gobain. Le mélange initial est composé de sable siliceux, de fondants, de stabilisants et d'agents d'affinage.*



A. Ballo

Classification des verres

L'industrie produit de nombreux types de verres, dont chacun possède des caractéristiques chimiques propres en fonction des emplois auxquels il est destiné ; nous citerons quelques types parmi les plus importants.

Verre blanc ou verre ordinaire

Le verre blanc est employé pour la fabrication de miroirs ou de vitres ; il est constitué essentiellement de silicates de sodium et de calcium. Ce verre possède une bonne résistance à l'érosion par l'eau et à la corrosion en général.

Verre à bouteilles

C'est une composition analogue à la précédente du point de vue chimique, avec des additions substitutives de magnésium et d'aluminium. La coloration de ce verre est due à des particules ferreuses.

Verres spéciaux

On obtient les verres spéciaux en remplaçant des parties calcaires par des parties d'alumine et en ajoutant de l'anhydride borique à la silice. Utilisés en laboratoire, ils doivent présenter une grande inertie chimique et une sensibilité réduite aux fortes variations de température.

Verres teintés

La coloration de ces verres provient de l'addition d'oxydes métalliques colorants, dont le métal se sépare à l'état colloïdal. Il s'agit par exemple des oxydes de cobalt, de fer ferreux et de cuivre cuivrique pour le bleu, des oxydes de chrome, de cuivre et de fer pour le vert, de l'oxyde de cérium pour le jaune, etc. Pour les verres opale, on utilise des oxydes d'étain, de zirconium, certains sulfates, le fluorure de calcium et la chromite. La propriété de ce type de verre de diffuser la lumière est due à de microscopiques inclusions cristallines qui se forment durant le refroidissement du verre.

Cristal

De poids spécifique très élevé, dû essentiellement à la substitution de l'oxyde de calcium par l'oxyde de plomb et de l'oxyde de sodium par l'oxyde de potassium, ce verre est très fusible et présente un indice de réfraction élevé et un éclat remarquable ; le brillant et la transparence sont ses principales caractéristiques, qui en font un produit de valeur.

Verres d'optique

Dans ces verres, qui renferment du plomb et du potassium, l'anhydride borique a remplacé en partie l'anhydride silicique. Destinés généralement à la fabrication de lentilles très limpides, ils exigent un travail très soigné, réalisé au moyen de procédés très différents de ceux que l'on utilise pour les verres ordinaires.

Fibres de verre

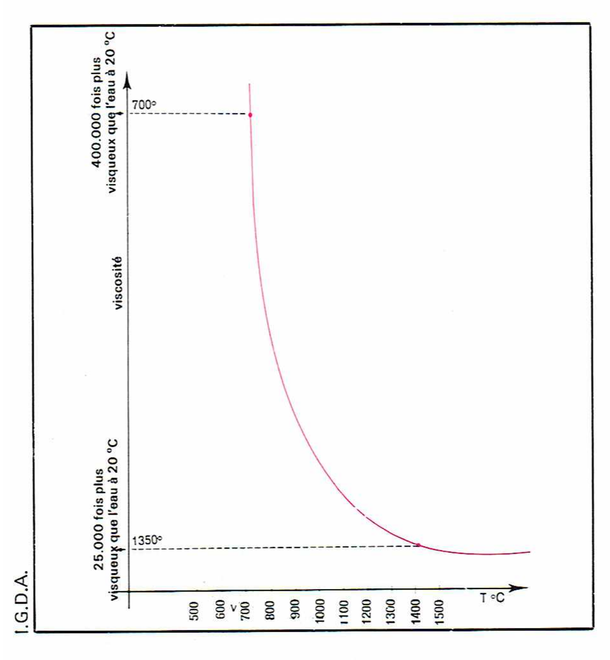
Ce produit vitreux, d'une importance industrielle considérable, est travaillé sous forme de *laine de verre* ou de *fibres textiles ;* la première, composée de fibres courtes, est utilisée comme isolant thermique ou pour la fabrication de panneaux translucides et souples ; la seconde, à fibres longues ou continues, est filée puis tissée en panneaux spéciaux pour à l'industrie chimique et thermique.

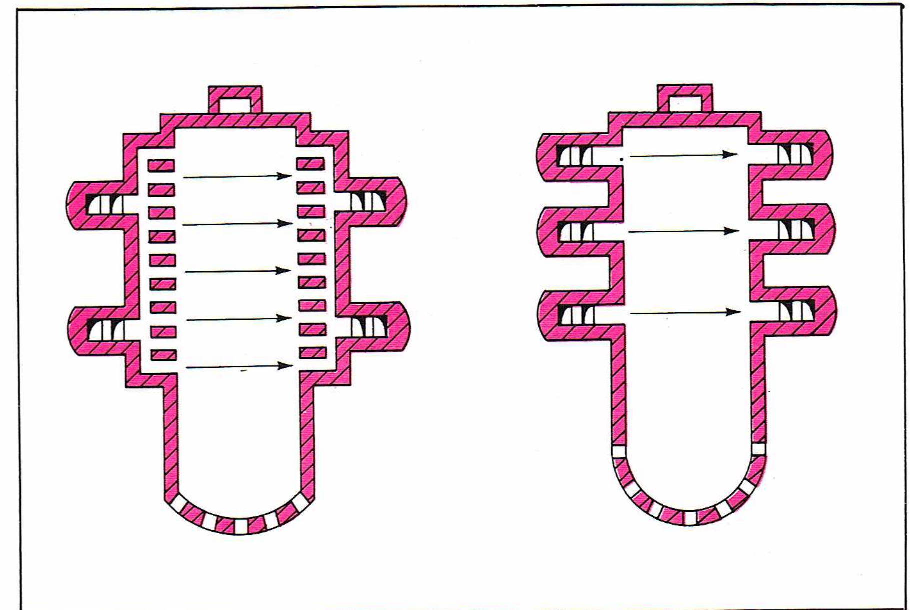
Propriétés du verre

Viscosité

Pour faciliter le travail du verre, il faut pouvoir en contrôler parfaitement la viscosité. Si, dans le façonnage à la main ou le soufflage à la bouche, cette propriété physique n'est pas déterminante, elle devient, en revanche, essentielle dans le travail mécanique, puisque la viscosité doit être telle que la masse de verre fondu puisse s'adapter aux parois des moules et, dans le même temps, opposer une résistance convenable à l'action de l'air comprimé, qui joue le rôle du souffleur.

La viscosité du verre a, durant la fusion, une valeur relativement faible, qui devient très élevée lorsqu'on l'emploie sous forme d'élément pratiquement rigide. Entre ces deux extrêmes, il existe une valeur optimale de viscosité pour le façonnage, correspondant à une température déterminée et qui dépend de la composition du verre.





▲ *A gauche, courbe de viscosité d'un verre. A droite, représentation schématique d'un* **four à bassin.**

Pour une composition chimique donnée, la variation de la viscosité en fonction de la température est définie par une courbe dont la connaissance est très importante, puisque chaque opération lui est liée de manière univoque. En effet, l'*affinage* (élimination des bulles de gaz du mélange) s'effectue à une viscosité de 10 poiseuilles (correspondant, pour des verres normaux, à environ 1 450 °C), la *braise* (opération au cours de laquelle le verre atteint le degré de viscosité permettant de le travailler), à une viscosité de 10^2 poiseuilles (environ 1 000 °C), tandis que le *début du travail* exige une viscosité égale à 10^4 poiseuilles (environ 850 °C).

Vers la fin de la courbe thermique débute l'intervalle de viscosité qui caractérise le passage du verre de l'état pâteux à son état solide définitif. On est conduit à déterminer cet intervalle pour des raisons techniques inhérentes aux exigences du travail et pour des raisons pratiques, afin d'éviter d'éventuels ramollissements ou des déformations de l'objet au cours de son utilisation.

Trempe et recuit

Lorsque la température diminue, le déplacement moléculaire des composés se réduit; par conséquent, un refroidissement brusque entraîne le durcissement des surfaces, laissant subsister à l'intérieur une masse douée d'une plasticité résiduelle, avec son champ de contraintes thermiques; si celles-ci sont importantes, elles peuvent provoquer la rupture du matériau. Il faut donc contrôler les phases de refroidissement en veillant à ce que celui-ci soit uniforme dans toute l'épaisseur. On procède habituellement à un refroidissement ménagé, dans des galeries où des variations par paliers de la température assurent automatiquement le contrôle de la phase de relaxation.

Dévitrification

La composition d'un verre a une grande influence sur sa réactivité et sur le phénomène chimique de dévitrification.

L'altération d'un verre peut être due soit à des causes externes (réactifs qui tendent à l'opacifier), soit à une cause interne, consistant en la lente recristallisation du verre, qui tend à prendre une forme plus stable; ce phénomène, plus ou moins important en fonction de la teneur du verre en SiO_2, est en rapport avec la tendance à la cristallisation des éléments qui le composent, tendance acquise au cours de la fusion.

La dévitrification en cours de fusion se produit à une température donnée et sous certaines conditions; en dehors du cas de certains verres spéciaux, elle constitue une cause d'affaiblissement et une imperfection indiscutable; aussi s'emploie-t-on à l'éviter soigneusement grâce à un contrôle strict. On la provoque à dessein uniquement dans le travail de certains verres spéciaux. Dans ce cas, on réalise la dévitrification en maintenant le verre dans un intervalle déterminé de température, jusqu'à ce qu'il atteigne l'état cristallisé; cette opération est facile avec certains types de verres dont la composition chimique est largement à base de produits kaoliniques, mais elle est très difficile avec d'autres verres, à cause de la viscosité croissante entraînée par certains constituants au cours de la trempe.

Si cette viscosité est très grande, la diffusion des cristaux est faible; à l'inverse, avec une viscosité réduite, on observe une diffusion rapide et par conséquent une vitesse élevée dans la formation des noyaux de cristallisation. Pour éviter ce phénomène, on fait en sorte que l'intervalle de température de recuit soit parcouru aussi rapidement que possible, ou, dans certains cas, on recourt à des additions d'alumine. Dans tous les cas, quelle que soit la composition vitreuse, on construit un diagramme de dévitrification, sur lequel figurent la température à laquelle le phénomène se produit et celle au-dessus de laquelle les formations cristallines qui se sont constituées se dissolvent en verre fondu.

Technique de fabrication du verre

Préparation du mélange

Le processus de fusion est précédé de la phase de préparation du mélange; la fusion permet d'obtenir une masse liquide caractérisée par des propriétés physico-chimiques particulières, qui, après solidification, demeurent inchangées dans le temps.

Les matériaux, convenablement analysés et dosés, sont finement broyés et acheminés vers le mélangeur par un convoyeur à bande. Le mélange se fait très rapidement, d'abord à sec, puis par voie humide, grâce à des vaporisateurs d'eau.

Fusion du verre

Le mélange compact est ensuite envoyé au four en même temps que les déchets de verre, au moyen d'une benne monorail qui décharge le matériau entre deux rouleaux tournants, une pelle circulaire à ailettes réglant le débit de chute. La fusion est réalisée dans des fours à creusets ou à bassin.

Les *fours à creusets* ou *à pots* sont utilisés presque exclusivement pour fondre des mélanges pour verres spéciaux. Les creusets ont une capacité d'environ 700-900 kg de verre, et leur forme est traditionnellement tronconique; ils peuvent être ouverts ou fermés, selon la qualité et la quantité de produit désirées. Pour le chauffage des creusets, on utilise habituellement des fours à réverbère, à gaz ou à fuel, capables d'atteindre rapidement les températures élevées nécessaires. La durée de la fonte varie de 14 à 28-30 heures et a, naturellement, un caractère intermittent.

▶ *Une des étapes de la fabrication du verre à l'usine B. S. N. de Givors.*

Ian Berry - Magnum

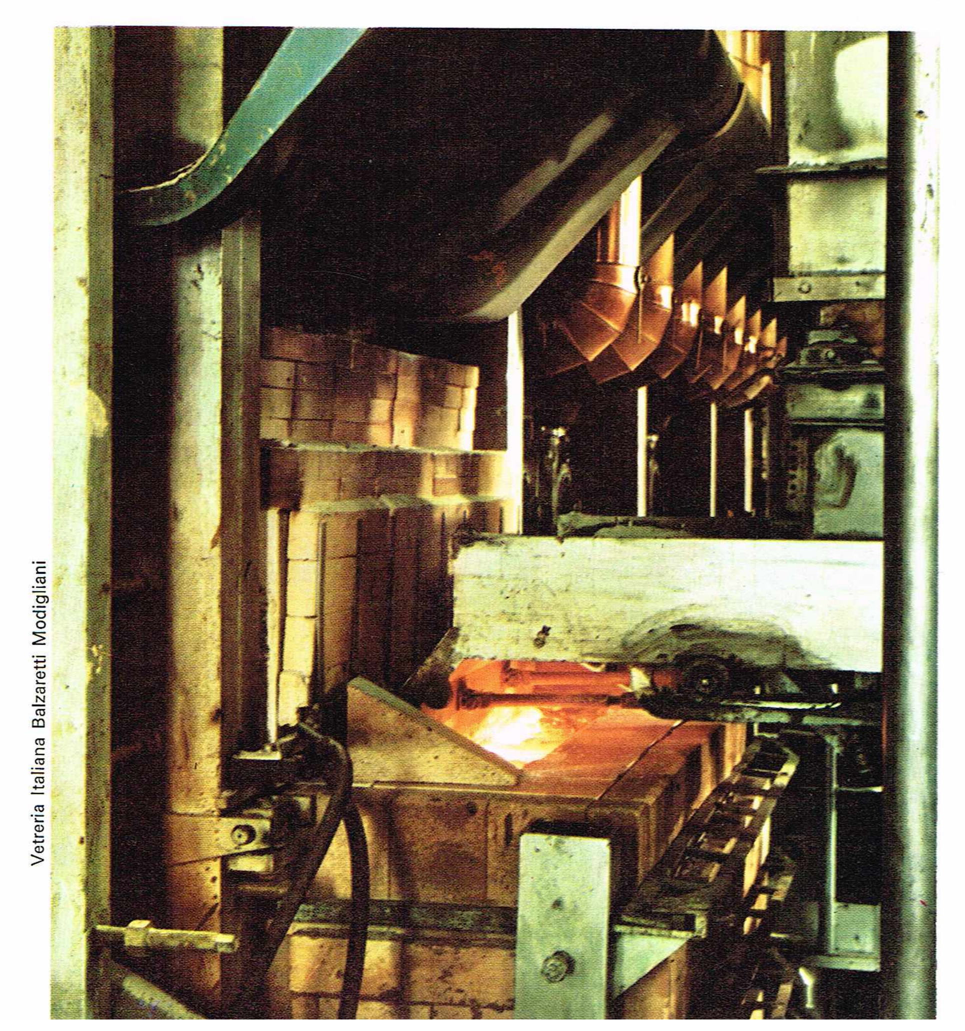
Les *fours à bassin,* destinés à des productions industrielles, ont des caractéristiques techniques très différentes. Ils sont constitués d'un bassin de régénération, de forme rectangulaire, tapissé intérieurement de voûtes indépendantes et divisé idéalement en trois zones distinctes : la *zone de fusion,* dans laquelle le mélange est chauffé à feu intense, la *zone d'affinage,* où la température est maintenue par convection ou par rayonnement, et la *zone de travail,* dans laquelle débute le refroidissement, en même temps que le façonnage.

La sole du four à bassin est constituée par un plan épais de plaques réfractaires, sous lesquelles sont ménagés des canaux traversés par des courants d'air, afin de maintenir le soubassement à une température contrôlée. Les parois, construites entièrement avec des blocs réfractaires aux caractéristiques thermiques très élevées, sont elles-mêmes ventilées extérieurement.

Ces fours utilisent divers systèmes de chauffage : au fuel, aux gaz de cokerie, etc. ; ils comportent presque toujours des régénérateurs, qui permettent de mieux utiliser la chaleur dégagée. L'emploi de l'électricité est plus récent ; on recourt à des électrodes mobiles entièrement immergées, en exploitant la résistance propre du verre fondu. Les fours à bassin utilisent la sole elle-même comme bassin de fonte et permettent une production non seulement continue, mais beaucoup plus importante que les fours à pots.

La demande croissante d'objets de verre a entraîné une augmentation progressive des dimensions des fours ; dans le même temps, la forme du bassin s'est allongée considérablement. En général, les fours à bassin actuels ont une largeur de 4-5 m et une longueur supérieure à 20 m. Ces fours peuvent travailler en continu ou par intermittence, en fonction du volume de production.

La *fusion* comprend trois stades : la fusion proprement dite, l'affinage et le repos. Au cours de la *phase de fusion proprement dite,* la masse tend à sécher, puis se forme un carbonate double de sodium et de calcium, lequel, réagissant avec la silice, dégage du CO_2 en donnant lieu à la formation des silicates de calcium et de sodium. La formation de ces produits a lieu à une température comprise entre 700 et 900 °C ; la température augmentant, les parties siliceuses résiduelles réagissent avec les silicates qui se sont formés, et la masse passe complètement à l'état fondu.



Vetreria Italiana Balzaretti Modigliani

▼ **Four à bassin *alimentant les chaînes de production de panneaux en fibres de verre (Vetreria Italiana Balzaretti Modigliani). Les fours de ce type permettent une production en continu ou par intermittence.***

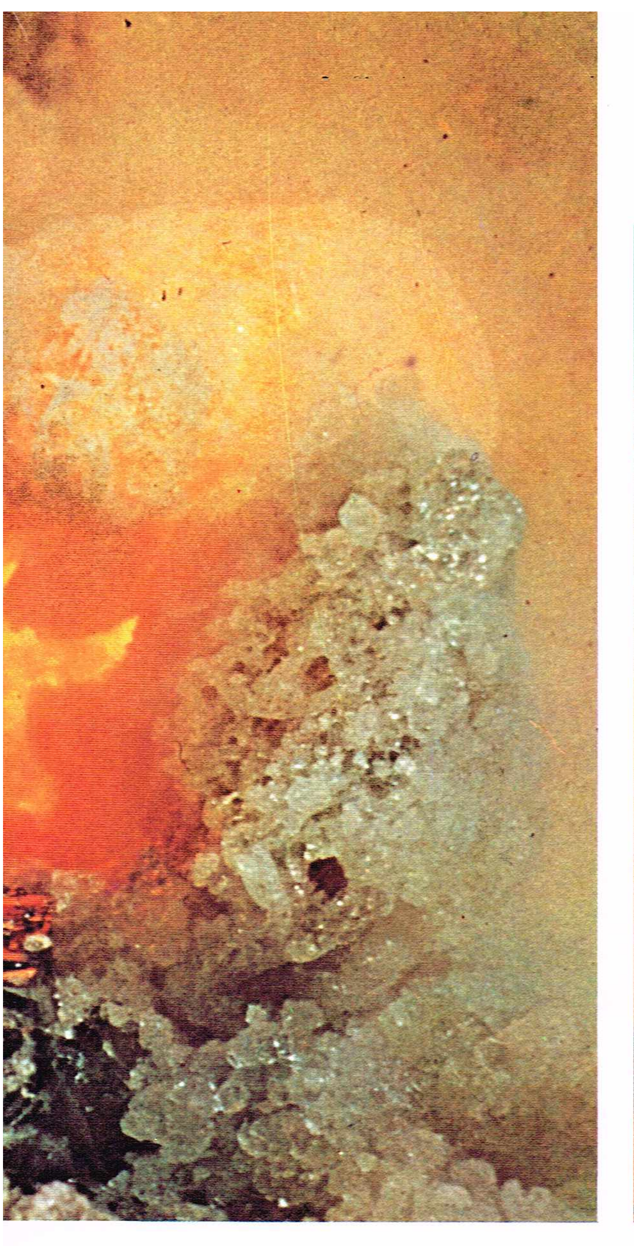
Dans la *phase d'affinage,* la température est portée à 1 400-1 500 °C, afin d'obtenir une masse encore plus fluide et parfaitement homogène ; on ajoute, au besoin, de l'anhydride arsénieux, qui, non seulement, facilite l'écoulement du verre, mais tend à s'évaporer, provoquant un dégagement gazeux qui améliore le brassage de la masse.

Au stade suivant, on entre dans la *phase de repos,* au cours de laquelle la masse liquide devient limpide. Durant ces phases, les particules en suspension et les bulles de gaz affleurent à la surface, entraînant la formation d'une mousse qui a pour effet de protéger les parties supérieures du verre des impuretés constituées par les produits de la combustion ; ensuite, et avant le début du travail, cette mousse est soigneusement raclée.

Le processus que nous venons de décrire est caractérisé du point de vue physico-chimique par deux faits essentiels : la transformation et l'agrégation des éléments. Le processus de transformation, au cours de la phase de fusion, correspond à l'absorption maximale de chaleur ; le processus d'agrégation correspond à l'homogénéisation des propriétés physiques (conductibilité, dilatabilité, résistance mécanique, etc.) des divers constituants du mélange.

En outre, l'agrégation équivaut à un processus de polymérisation progressive ; dans le verre alcalin, ce processus se produit durant le passage de l'état fluide à l'état fragile, la croissance des polymères étant directement proportionnelle à la diminution de la température. Une fois les deux points thermiques atteints et dépassés, les ions sodium tendent à s'unir aux parties silico-calciques pour donner lieu à la formation de complexes moléculaires toujours plus grands, pour atteindre, à la température voulue, la composition physique définitive du verre.

La fonte des composés vitreux survient, d'après leur nature chimique, dans un intervalle de températures compris entre 900 et 1 400 °C.





◀ *Façonnage d'objets de verre par soufflage au moyen d'une canne.*

Foto Nat, C.O.I.



Nat's photo

◀ *Prélèvement de verre fondu dans le four.*

Travail du verre

Un contrôle précis de la température est indispensable, puisque de celle-ci dépend le comportement du verre dans le façonnage tant manuel que mécanique. On fabrique généralement les objets creux et fins par soufflage, les objets gros et pleins par pressage, les plaques et les miroirs par laminage.

Travail par pressage

Cette méthode, qui est la plus ancienne parmi les méthodes manuelles, utilise des presses à main ou mécaniques et des moules en fer, chromés ou non, mais toujours à surface interne lisse et polie. Elle suppose une masse vitreuse de bonne fluidité. Cette méthode se combine avec le soufflage lorsqu'il faut réaliser des objets comportant des parties creuses.

Travail par soufflage

Il constitue un progrès par rapport au système précédent; l'outil essentiel est la canne à l'aide de laquelle l'ouvrier souffle dans une certaine quantité de magma fluide (paraison) prélevée dans la masse. Ce système, qui exige une grande dextérité, n'est plus utilisé par l'industrie verrière, mais survit uniquement pour des travaux artisanaux ayant un caractère artistique.

Travail des verres d'optique

Pour la fusion du mélange des verres d'optique, on utilise uniquement des fours à creusets, tapissés intérieurement de platine, pour éviter au maximum les déchets et obtenir un produit plus homogène. Une fois la fusion réalisée, on diminue la température en évitant un refroidissement trop lent, qui provoquerait la dévitrification, ou trop rapide, qui entraînerait inévitablement des tensions internes.

A la température ambiante, on brise le bloc verre-creuset et on place les débris obtenus dans des cassettes en matériau réfractaire en forme de plaques ou de prismes, que l'on fait recuire. Cela permet aux blocs de verre de s'adapter au moule et de prendre l'empreinte.

Après dégrossissage et polissage des surfaces, on soumet les verres à des essais interférométriques sévères. Les verres d'optique sont d'un coût très élevé, car ils nécessitent des matières premières de premier choix, un appareillage moderne et une main-d'œuvre spécialisée; un autre facteur qui influe sur le coût est l'énorme déchet de fabrication.

Travail par laminage

Dans ce procédé, qui est le plus perfectionné de la technique verrière moderne, la masse fluide est versée sur une plaque d'acier plane, animée de mouvements aptes à assurer la répartition uniforme de la masse sur la surface et à acheminer la couche ainsi formée entre deux cylindres tournants, qui la réduisent à l'épaisseur voulue. Pour empêcher que la plaque sortant des rouleaux ne se rétrécisse sur les bords, on la soumet à un étirage mécanique et à un refroidissement réalisé à l'aide de dispositifs spéciaux; la plaque demeure ainsi plane et d'égale épaisseur dans toute sa section.



Vetreria Italiana Balzaretti Modigliani

▲ ***Atelier de* moulinage du verre textile. *Les fibres de verre sont utilisées comme matériau isolant, comme charges renforçantes pour plastiques ou encore dans l'industrie textile.***

Parmi les systèmes de laminage, citons le *procédé Fourcault,* dans lequel le verre fondu passe à travers la fente d'une nacelle réfractaire *(débiteuse)* plongeant dans le magma. La plaque sort par le haut d'un mouvement continu, entraînée par une série de rouleaux revêtus d'amiante, le long d'une cheminée qui joue le rôle de tunnel de recuit et de refroidissement. La plaque ainsi obtenue n'a pas subi d'étirage et présente une pression uniforme, donc l'effet de contraction est presque nul.

Foto Nat. C.O.I.

Les installations, très complexes, permettent une production en continu ; le niveau de la masse vitreuse est maintenu constant dans le bassin de puisage par l'arrivée dosée du magma fondu, à température uniforme et contrôlée ; la formation du ruban se fait selon un cycle thermique minutieusement réglé et respectant les phases prévues de recuit et de refroidissement.

La plaque de verre est ensuite soumise au *planage,* opération qui consiste à rendre les deux faces planes et parallèles au moyen de meules abrasives et de sable humide ; ensuite, à l'aide de brosses en feutre et d'oxyde de fer, on donne au matériau sa transparence et son éclat. Dans les installations verrières modernes, les opérations de *lustrage* ainsi que toutes les opérations successives, jusques et y compris le découpage aux dimensions voulues, s'effectuent automatiquement sur la plaque disposée sur des plateaux rectangulaires, entraînés dans un mouvement continu.

Travail des fibres textiles

Le verre employé pour l'obtention de ce produit est normalement du type sodio-calcique, et le mélange subit une préparation spéciale en vue de cette utilisation.

Un disque tournant à grande vitesse reçoit en son centre un filet de verre fluide sortant d'un orifice situé à la partie inférieure d'un petit four électrique. La force centrifuge étale le verre fondu sous forme de gouttelettes qui, freinées par le frottement de l'air, s'étirent en fils très minces, donnant naissance à une couche continue de laine de verre.

Sur le fond du petit four de fusion est appliquée une filière, d'où sortent de nombreux filaments vitreux, qui sont bobinés et étirés par un tambour tournant ou au moyen d'un éjecteur à vapeur. Ce système permet d'obtenir des fibres de verre très fines, qui, tissées, trouvent de larges applications dans de nombreux domaines. Ces fibres ont de très bonnes caractéristiques mécaniques et présentent une analogie de structure avec certaines fibres végétales ; leur résistance à la traction est dix fois supérieure à celle d'un verre ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

PIGANIOL P., *le Verre, son histoire, sa technique,* Paris, 1965. - SCHOLZE H., *le Verre,* traduction de J. Le Du, Paris, 1969.

ÉMULSIONS SENSIBLES POUR LA PHOTOGRAPHIE

Les procédés aux halogénures d'argent liés par de la gélatine dominent largement le monde de la photographie, grâce à leurs taux de sensibilité encore inégalés. Cependant, les difficultés de fabriquer un produit constant à partir d'éléments peu inertes comme la gélatine ont conduit les fabricants à rechercher d'autres systèmes photosensibles, connus sous le nom de « procédés non argentiques ». Dans ce chapitre, après avoir passé en revue les principaux procédés ayant trouvé une application industrielle, les systèmes argentiques noir-blanc et couleurs seront détaillés.

Processus fonctionnel des différents procédés

A partir des lois de Grotthus-Draper et d'Einstein, on sait qu'une réaction photochimique sera provoquée par l'absorption d'un quantum d'énergie lumineuse par la molécule photosensible qui passera de l'état fondamental à l'état activé :

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

La désactivation de cette molécule peut être obtenue de différentes façons : par émission de chaleur, par émission de lumière et par réaction chimique. C'est ce dernier processus qui sera utilisé en photographie. L'énergie absorbée est utilisée pour rompre une liaison, les réactions qu'entraîne cette rupture correspondent à des variations des propriétés photométriques des corps (transparence, diffusion ou couleur) qui permettront de distinguer les zones ayant été exposées à la lumière et de former ainsi une image.

Procédés de chimie minérale

Dans tous les cas, l'énergie lumineuse provoque une réaction d'oxydoréduction.

Procédés aux sels d'argent

Pour l'étude des procédés aux sels d'argent, se reporter au chapitre des *Procédés classiques aux sels d'argent.*

Procédés aux sels de fer

On utilise par exemple le chlorure ferrique :

$$2(Fe^{+++} + 3Cl^-) + h\nu \rightarrow 2(Fe^{++} + 2Cl^-) + Cl_2^0$$

On peut former des colorants avec les ions Fe^{+++} non insolés; on obtient alors une image positive en trempant l'épreuve dans une solution de ferrocyanure de potassium ; c'est le procédé du tirage des « bleus ». Si on veut une image négative, on utilise le pouvoir réducteur des ions Fe^{++} en les faisant réagir sur du nitrate d'argent.

Colloïdes bichromates

Le bichromate de potassium est sensible aux radiations ultraviolettes :

$$Cr_2O_7^{--} + h\nu \rightarrow CrO_4^{--} + CrO_3$$

en présence d'un colloïde réducteur, et

CrO_3 + colloïde réducteur → Cr_2O_3 + colloïde oxydé.

L'oxyde chromique formé tanne le colloïde (gélatine) en formant des liaisons multiples et le rend insoluble. On élimine la gélatine non tannée par dépouillement à l'eau tiède. L'image formée est utilisée de plusieurs façons :

— par coloration directe de la gélatine : procédé au charbon et hydrotypie;

— par gravure : la gélatine tannée résiste aux acides; sur un support métallique, on peut donc photograver les métaux aux endroits non insolés; les applications sont la typogravure et l'héliogravure;

— la gélatine tannée est hydrophile; si le support est lipophyle, on peut réaliser un encrage sélectif : c'est l'offset.

Procédés en chimie organique

Les réactions sont des réactions de photodégradation, de photopolymérisation et de photoréticulation.

Photodégradation

On utilise les procédés aux sels diazoïques; ces sels se décomposent à la lumière :

$$R{-}N = N{-}X + h\nu \rightarrow R{-}X + N_2\nearrow$$

● *Diazotypie*

La réaction est irréversible, car l'azote s'évapore; le composé formé R—X est incapable de réagir avec les coupleurs inclus dans l'émulsion, alors qu'aux endroits non insolés, on peut obtenir la réaction suivante en milieu alcalin :

$$\underset{}{R{-}N = N{-}X} + \underset{\textit{copulant}}{R'{-}H} \rightarrow \underset{\textit{colorant}}{R{-}N = N{-}R'} + \underset{\textit{acide}}{HX}$$

Pour neutraliser l'acide formé, on développe habituellement aux vapeurs d'ammoniac. Applications : tous les procédés diazos, tirage de plans, de calques, microfilm, etc.

● *Procédés vésiculaires*

On utilise directement l'azote formé par la décomposition des diazoïques. Sur un support transparent ou noir, l'émulsion est constituée d'une couche de résine thermoplastique contenant les sels diazoïques; on développe en chauffant; l'azote gazeux se concentre en petites bulles qui, par leur indice de réfraction différent de celui de la résine, forment des images par diffusion. Ces images seront utilisables dans des conditions optiques très précises. Applications : microfilms, copies de film pour la télévision, images cathodiques.

Photopolymérisation

A partir de réactions photochimiques de sels de fer, de sels d'argent, de sels d'uranyle ou d'activateurs organiques, on provoque des réactions de polymérisation, par exemple avec l'acrylamide :

$$\underset{\textit{acrylamide}}{CH_2{=}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{CO}{|}}{CH}} \rightarrow \underset{\textit{polyacrylamide}}{{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{CO}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{CO}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{CO}{|}}{CH}{-}CH_2{-}}$$

Le polymère formé est insoluble. Inversement, on peut inhiber une polymérisation par exposition.

Photoréticulation

Le cas le plus connu est celui du bitume de Judée; certains composés, tels les dérivés de l'acide cinnamique, peuvent se condenser entre eux ou avec un polymère pour insolubiliser celui-ci.

Procédés divers

On peut citer également d'autres procédés, tels les procédés mercurodiazoïques, les procédés de photodécoloration ou les verres photosensibles. Par ailleurs, certains procédés photographiques très importants sont purement physiques : l'électrophotographie, les photoplastiques, etc.

Les procédés classiques aux sels d'argent

On utilise les halogénures d'argent photosensibles; on aura par exemple :

$$Br^- + Ag^+ + h\nu \rightarrow Br^o + Ag \text{ métallique}$$

Après exposition, cet argent métallique se retrouve en très faibles quantités (image latente); l'exposition sera donc suivie d'un traitement chimique qui amplifiera le phénomène. Dans les systèmes noir-blanc, l'image finale sera constituée par des grains d'argent; dans les systèmes couleurs, on pourra mettre en présence un coupleur qui, en liaison avec l'oxydoréduction d'un réducteur chromogène et du sel d'argent, formera des colorants; on pourra également utiliser l'argent pour détruire des colorants existant dans l'émulsion.

Constitution des couches

On distingue trois éléments principaux : le support, l'émulsion et les couches annexes.

Les supports transparents

● *Supports cellulosiques*

Le support ininflammable ordinaire est souvent un mélange de diacétate et de triacétate de cellulose : $R{-}O{-}CO{-}CH_3$. D'autres esters de cellulose sont de plus en plus utilisés, notamment pour les rollfilms : l'acétobutyrate et l'acétopropionate de cellulose; l'épaisseur de ces supports varie de 0,09 à 0,20 mm.

● *Supports non cellulosiques*

Les caractéristiques physiques des supports cellulosiques, en particulier leur faible résistance mécanique et leur médiocre stabilité dimensionnelle, leur font

◀ ***Page ci-contre, en bas, préparation* de plaques de verre *par* laminage direct.**



▲ ***Le physicien français,*** **Nicéphore Niepce** ***(1765-1833) connu pour ses travaux relatifs à la photographie.***

préférer des supports non cellulosiques, notamment les téréphtalates de polyéthylène (sous diverses appellations), les polycarbonates et des polystyrènes. L'épaisseur de ces supports varie de 0,18 à 0,06 mm; la résistance à la rupture est double, et la stabilité dimensionnelle de 4 à 5 fois supérieure à celle du triacétate.

Les supports opaques

Les supports « papier » sont essentiellement constitués par un enchevêtrement de fibres de cellulose. On utilise des papiers de masse allant de 50 à 250 g/m^2. Les papiers utilisés doivent présenter certaines qualités particulières : bonne planéité, résistance mécanique à l'état mouillé et inertie vis-à-vis de l'émulsion. La perméabilité de ces papiers pose de nombreux problèmes lors des traitements. Pour imperméabiliser le système, deux techniques sont en cours de développement : la première consiste à mettre l'ensemble émulsion et support en sandwich entre deux couches de résine; c'est la technique « RC »; la deuxième consiste à remplacer le papier par un support en matière plastique blanche et diffusante.

L'émulsion

L'émulsion est constituée essentiellement par une dispersion d'halosels d'argent (AgCl, AgBr, AgI) dans de la gélatine.

● *La gélatine*

C'est une protéine; elle est constituée de molécules en provenance d'aminoacides qui forment entre eux des chaînes de polypeptides. La liaison est réalisée par les groupes acides et basiques; on obtient une chaîne du type :

```
 H  H
 |  |
—N—C—C—
    |  ‖
    H  O
```

comprenant en général de 300 à 500 unités.

La gélatine est amphotère; on trouve en bout de chaîne des groupes NH_2 et COOH. Les gélatines photographiques ont leur point isoélectrique situé entre les pH 4,7 et 5,2. Cette gélatine, constituée par un mélange de provenance diverse, contient des substances secondaires, tels des sensibilisateurs sulfurés, des inhibiteurs de voile, etc.

● *Les halogénures d'argent*

Ils se présentent sous forme de fins cristaux, les « grains », qui représentent 30 à 40 % du poids de l'émulsion. Les émulsions rapides contiennent essentiellement du bromure d'argent et quelques % d'iodure d'argent. Ces cristaux ont une structure interne de type cubique à face centrée; les faces des cristaux sont généralement de type octaèdre; la forme finale varie beaucoup : sphère, aiguille, tablettes hexagonales ou triangulaires. Ces tablettes présentent une orientation prépondérante par rapport au support : 90 % ont une inclinaison inférieure à 45°. Dans 90 % des cas, la dimension des grains varie entre 0,1 et 5 μm. Chaque grain est une unité de formation d'image et de développement. En première approximation, la sensibilité des grains croît avec leur dimension et le nombre de grains développables augmente avec le taux d'exposition. La variété de dimension des grains et leur nombre sont donc d'une importance pratique considérable pour les films courants de prise de vue; le nombre de grains par cm^3 varie de 15 à 55 · 10^9.

● *Les autres constituants*

L'émulsion contient des produits secondaires, notamment ceux en provenance de la gélatine. On en utilise certains comme les sensibilisateurs sulfurés, on essaie d'en éliminer d'autres indésirables; d'autre part, on rajoute de nombreux autres constituants.

— *Les sensibilisateurs chromatiques.* Les halogénures d'argent ne sont sensibles qu'aux radiations lumineuses situées entre 200 et 530 nm, or la zone visible correspond aux radiations ayant des longueurs d'onde de 400 à 700 nm, il faut donc sensibiliser les films dans la zone correspondante. On va ajouter des colorants sensibilisateurs qui vont permettre l'absorption de ces radiations. Pour que ce colorant soit efficace, il devra remplir trois conditions : avoir une absorption monochromatique, être fortement adsorbé par les cristaux d'halogénure, enfin transmettre l'énergie reçue au cristal; on aura :

$$\text{colorant} + h\nu \rightarrow \text{colorant activé}$$
$$\text{colorant activé} + AgBr \rightarrow AgBr \text{ activé} + \text{colorant}$$
$$AgBr \text{ activé} \rightarrow Ag^+ + Br^o + e^-$$

On connaît actuellement environ 30 000 colorants essayés; seul le groupe des cyanines est efficace. Les cyanines peuvent être classées en trois séries mésomères : amidinium, carboxy et amidique. La longueur d'onde absorbée dépend de la longueur de la chaîne du système mésomère π. Plus elle sera longue, plus la longueur d'onde absorbée sera grande; citons par exemple :
la thiacyanine : 452 nm; la thiacarbocyanine : 557 nm; la thiadicarbocyanine : 640 nm; et la thiatricarbocyanine : 760 nm.

— *Les autres sensibilisateurs.* Ce sont des composés qui permettent d'augmenter la sensibilité globale des émulsions. On utilise des composés soufrés qui forment des sulfures d'argent, des sels métalliques (d'or), des sels stanneux, etc.

— *Les coupleurs.* Les coupleurs sont des formateurs de colorant; ce sont soit des phénols, soit des composés à groupe méthylène réactif (NH_2). Dans les émulsions couleurs, ils permettent d'obtenir dans les trois couches sensibles au bleu, au vert et au rouge des couleurs, respectivement : jaune, magenta et cyan. Ces coupleurs doivent présenter certaines qualités, il ne faut surtout pas qu'ils diffusent dans les couches adjacentes. Pour corriger les défauts des couleurs formées, on peut les colorer (masques) ou utiliser des coupleurs inhibiteurs (correction interimage entre les couches).

Couches annexes

● *Substratum*

C'est une couche de liaison entre le support et l'émulsion. Dans le cas des supports « papier », elle sert également de réflecteur-diffuseur de lumière en masquant les défauts de structure du support (on utilise du sulfate de baryum en suspension dans de la gélatine).

● *Couche antihalo*

Elle est constituée par des éléments absorbant les rayons réfléchis au sein du film. Cette couche peut être disposée entre l'émulsion et le support, ou bien derrière celui-ci; on pourra également incorporer des éléments absorbants dans le support.

● *Couches diverses*

Ce sont soit des intercouches, soit des surcouches colorées ou non. Elles permettent de protéger le film de l'abrasion, de l'électricité statique ou de certaines radiations (UV par exemple).

Fabrication des films

Fabrication des supports

Pour les supports en esters de cellulose, on part de la pâte de bois ou de linters de coton. Après une préparation au chlore, on acétyle, puis on malaxe. L'ester est obtenu par précipitation; cet ester est ensuite mélangé à des plastifiants et des solvants volatils pour former un collodion, qui est ensuite étalé sur une surface polie (tambour ou tapis sans fin) et séché.

Dans le cas des supports non cellulosiques, la matière première est extrudée et étirée dans les deux sens; cette opération très délicate donne l'essentiel des caractéristiques physiques de ce type de support.

Fabrication de la gélatine

La gélatine est préparée à partir d'os et de peaux d'animaux. Après nettoyage et traitement aux acides pour éliminer les minéraux, l'osséine et les peaux lavées sont traitées au lait de chaux qui hydrolyse le collagène et solubilise l'albumine et les graisses. Après neutralisation et lavage, on opère une cuisson à l'eau. On pratique alors des extraits; seuls les premiers extraits sont utilisables en photo. Ces extraits sont ensuite gélifiés et préparés sous forme de poudre ou d'écailles.

Préparation de l'émulsion

On obtient les halosels par des réactions de précipitation :

$$AgNO_3 + KBr \rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3$$

Comme on utilise des solutions concentrées, la préparation se fait en présence de gélatine qui permet la suspension et évite la coalescence des particules d'halogénure. La vitesse de précipitation est très importante : si le nitrate est versé rapidement avec une grande agitation, on obtient de petits cristaux et donc un film lent et contrasté; au contraire, si la réaction est lente, les cristaux se forment en se cristallisant autour des éléments déjà existants; on aura ainsi moins de grains mais certains

seront très gros, d'où une émulsion rapide et peu contrastée. La concentration en gélatine est également un élément déterminant dans la précipitation.

Ensuite, l'émulsion est maintenue dans des conditions de température (vers 40-70 °C) et d'agitation bien définies : c'est la *maturation physique*. On obtient ainsi une augmentation de la sensibilité par coalescence et par grossissement des gros grains aux dépens des petits (maturation d'Ostwald). Après cette opération, l'émulsion est gélifiée par ajout de gélatine et refroidissement brutal ; elle est alors découpée en nouilles pour être lavée. Ce lavage élimine les excès d'halogènes et d'autres sels (ammoniaqués, etc.).

L'émulsion est refondue par élévation de température et agitation ; on procède alors à la *maturation chimique* en ajoutant des sensibilisateurs généraux et des colorants sensibilisateurs chromatiques ainsi que des composés divers tels que des agents tannants, des fongicides, et des plastifiants pour l'étendage.

Étendage

L'étendage ou coulage de l'émulsion sur son support est réalisé par trempage, par buses ou par rouleaux transfert. La vitesse de défilement du support (de 6 à 30 m/mn), la viscosité de l'émulsion, la température (de 32 à 40 °C) et les tensions superficielles déterminent l'épaisseur de la couche. Après séchage définitif, les rouleaux de film (d'environ 1,4 m de large) sont conditionnés et emballés. Les emballages doivent être inertes vis-à-vis de l'émulsion. Le produit fini est contrôlé par sensitométrie.

Exposition et traitement

Image latente

Les différentes théories sur l'image latente restent très controversées ; celles de Gurney et Mott ainsi que celle de Mitchell semblent les plus plausibles : le réseau cristallin d'halogénure d'argent avec ses défauts de structure (dislocations ; défauts ponctuels de type Frenkel ou Schottky) et ses impuretés (notamment des composés sulfurés) est un semi-conducteur ; l'ion photosensible est l'ion brome ; on a :

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br^o + e^-$$

la réaction est irréversible en présence de gélatine qui capte Br^o ; le photoélectron e^- éjecté migre dans le cristal par la bande de conduction « O » ; il est attiré par des pièges (trous positifs ou germes de sensibilité) où se trouvent des ions Ag^+ interstitiels qui ont eux-mêmes migré ; on a alors :

$$e^- + Ag^+ \rightarrow Ag \text{ métallique}$$

Plusieurs ions Ag^+ se rassemblent sur les germes et captureront des électrons. L'image latente (invisible à l'œil) est donc constituée d'argent métallique fixé sur ces centres de sensibilité ; cet argent réduit possède des vertus catalytiques particulières que l'on utilisera lors du traitement. L'image latente est relativement fugace, ses variations dépendent des conditions de conservation des films entre l'exposition et le traitement.

Théorie du développement

L'image latente est donc trop faible pour pouvoir être utilisée directement, aussi le développement, opération chimique d'oxydoréduction, va continuer et amplifier ($\times 10^6$ à $\times 10^9$) l'action de la lumière. Cette transformation va s'amorcer autour de chaque germe d'image latente.

L'image obtenue en noir-blanc sera constituée par des amas de grains d'argent. La réaction générale de développement est :

$$\text{réducteur} + Ag^+ \rightarrow \frac{Ag^+ + e^-}{Ag \text{ métallique}} + \text{réducteur oxydé}$$

Le développement a lieu en milieu aqueux, les écarts de potentiel entre réducteur et oxydant doivent être d'environ 0,08 volt ; à 18 °C, le potentiel Ag est $\leqslant$ à 0,202 volt.

Pour alimenter la réaction en ions Ag^+, on doit dissoudre ceux-ci à partir de la phase cristalline : c'est le *développement chimique*. On peut également introduire directement les ions Ag^+ dans les bains, c'est alors le *développement physique*.

Dans les systèmes couleurs, on procède à un *développement chromogène :* le réducteur oxydé va se combiner avec un coupleur pour former un colorant réduit (leuco) ; la réaction globale est :

$$R_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 + 4Ag^+ + C_6H_5{-}OH \rightarrow$$

réducteur — *coupleur*

$$R_2N{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}O + 4Ag + 4H^+$$

colorant

Après développement, on obtient donc aux endroits exposés soit une densité argentique (en noir-blanc), soit cette densité avec des molécules de colorant (dans les films couleurs).

Substances révélatrices

Les réducteurs pouvant réduire les halosels d'argent, c'est-à-dire ceux qui sont adsorbables à la surface des cristaux et ceux qui présentent un potentiel correct, sont relativement nombreux. Pour être utilisés pratiquement, ils doivent présenter d'autres qualités : solubilité, conservation, produits d'oxydation non colorés, faible toxicité, fabrication simple, etc. Seuls quelques développateurs aromatiques ou cycliques sont utilisés : par exemple, des phénols, des amines et des aminophénols. Tous ces composés possèdent au moins deux fonctions ; seules les positions ortho (1,2) et para (1,4) sont utilisables.

Le mécanisme de la réduction transforme les phénols en quinones ou semi-quinones :

$$OH{-}C_6H_4{-}OH \rightarrow (O{=}C_6H_4{=}O)^{--} + 2H^+$$

$$(C_6H_4O_2)^{--} + 2Ag^+ \rightarrow C_6H_4O_2 + 2Ag$$

$$\text{et } 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2HBr$$

Les principaux développateurs-réducteurs sont :

— *le diaminophénol* ou chlorhydrate de 2,4 diaminophénol ;

— *la phénidone* ou 1-phényl-3 pyrazolidone :

$$C_6H_5{-}N\langle NH{-}C{=}O \,/\, CH_2{-}CH_2 \rangle$$

— *le génol* ou sulfate de paraméthylaminophénol :

$$OH{-}C_6H_4{-}NHCH_3(0{,}5\ H_2SO_4)$$

— *l'hydroquinone* ou paradiphénol : $OH{-}C_6H_4{-}OH$

— *la paraphénylènediamine :* $NH_2{-}C_6H_4{-}NH_2$, connue pour ses développements « grains fins » en noir-blanc (dans certaines conditions de pH) ; elle est utilisée, ainsi que ses dérivés, dans les traitements chromogènes. Les coupleurs associés sont, par exemple : un naphtol dans la couche sensible au rouge pour obtenir un colorant cyan ; un pyrazolone dans la couche sensible au vert (pour un colorant magenta) et un composé cétométhylénique pour obtenir du jaune dans la couche sensible au bleu.

Révélateurs (bains de développement)

Pratiquement, ces bains comportent cinq composés principaux :

— un réducteur organique révélateur (2 à 10 g/l) ;

— une substance alcaline qui maintient le potentiel redox et neutralise les acides formés : soude, carbonate de sodium, borax ;

— un préservateur d'oxydation qui retarde la formation des quinones par oxydation aérienne ;

— un solvant des halogénures qui alimente la réaction en ions Ag^+ ; le plus souvent, le sulfite de sodium ($S_2O_3Na_2$) remplit ces deux dernières fonctions ;

— un antivoile qui évite le développement des zones non exposées ; par exemple, le benzotriazol ou le bromure de potassium ;

— on trouve souvent d'autres composés annexes : agent anticalcaire, agent mouillant, etc.



Archives photographiques, Paris

▲ ***Le physicien français* Louis Ducos du Hauron *(1837-1920) dont les travaux sont à l'origine des films couleurs modernes.***

▶ *Miniature du* **Theatrum sanitatis** *représentant la préparation de la thériaque dans une pharmacie du XIVe siècle. La thériaque était un électuaire renfermant un très grand nombre d'ingrédients et utilisé contre les morsures de serpents venimeux.*

Bains secondaires

Après le développement, les halosels non utilisés et certains éléments formés (l'argent métallique pour les films couleurs) sont nuisibles à l'aspect de l'image. Il faut donc les éliminer; c'est le rôle des bains de blanchiment et de fixage. D'autres bains permettent : de tanner l'émulsion (par des aluns ou des aldéhydes), de stabiliser les colorants, ou d'éliminer des colorations secondaires. Enfin les rinçages et les lavages intermédiaires évitent es pollutions par élimination des sels solubles; ces lavages sont d'une très grande importance pratique.

● *Bains de blanchiment*

Dans les traitements inversibles noir-blanc, on rend soluble l'argent en formant des sulfates avec une solution acide de bichromate de potassium :

$$Cr_2O_7K_2 + 6Ag + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Ag_2SO_4 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$
(soluble)

Dans les traitements couleurs, un blanchiment acide est inutilisable, car il détruirait les colorants, aussi on réhalogène l'argent métallique formé pour le dissoudre plus tard par fixage; on peut réhalogéner avec du ferricyanure de potassium (entre pH7 et 9) ; on a :

$$Ag + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Ag_4Fe(CN)_6$$
$$\text{et } Ag_4Fe(CN)_6 + 4Br \rightarrow 4AgBr + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

● *Bains de fixage*

On utilise généralement le thiosulfate de sodium (« hyposulfite ») ou d'ammonium pour former un complexe argent soluble :

$$mAg^+ + nS_2O_3^{--} \longrightarrow [Ag_m(S_2O_3)_n]^{(2n-m)-}$$

la réaction est rendue irréversible par excès de thiosulfate et par agitation; dans les traitements couleurs, on peut combiner le fixage et le blanchiment en un seul bain.

Autres procédés argentiques

Inversion transfert

Dans ces systèmes, le négatif et une surface positive sont mis en contact direct lors d'un développement monobain. L'image argentique développée reste fixée sur la surface négative, alors qu'aux endroits non exposés, les sels d'argent ou les colorants vont pouvoir diffuser sur la surface positive. Dans les systèmes noir-blanc, la couche positive contient des germes de développement physique. Dans les systèmes couleurs, les colorants jaune, magenta et cyan déjà présents dans le film lors de l'exposition contiennent une molécule d'hydroquinone. Aux endroits où l'image argentique est développée (image négative), l'hydroquinone, transformée en quinone, se fixe sur la gélatine en fixant le colorant. Aux endroits non exposés, les colorants peuvent migrer sur la couche positive qui est mordancée.

Applications : photo instantanée ; photo spatiale (sondes automatiques).

Destruction de colorants par image argentique

Des colorants azoïques sont réduits par l'argent en présence de composés soufrés comme la thio-urée :

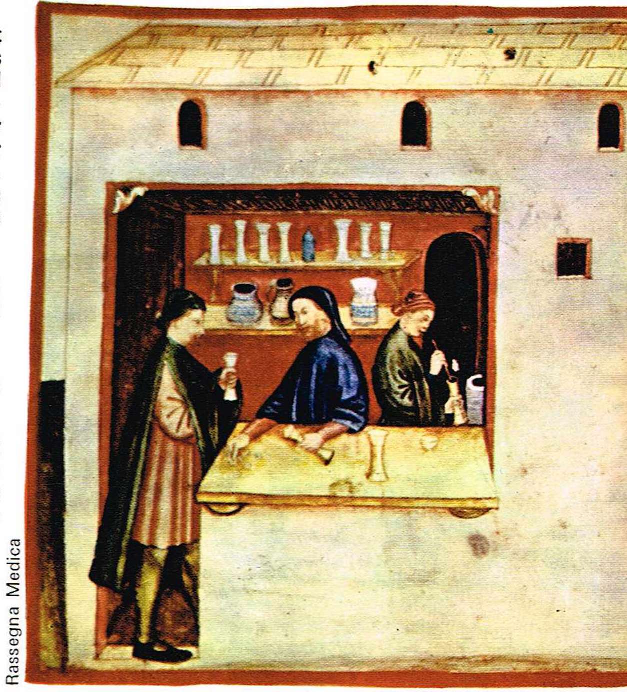
$$R{-}N = N{-}R' + 4Ag + 12\text{ thio-urée} + 4H_2O \rightarrow R{-}NH_2 + R'{-}NH_2 + 4H_2O + 4\,[Ag(\text{thio-urée})_3]$$

La réduction se fait en milieu acide, le complexe Ag formé est soluble. Les colorants sont détruits aux endroits exposés; le système est donc autopositif. L'avantage principal du procédé est l'excellente stabilité des colorants par rapport à celle des colorants azométhiniques utilisés dans les procédés chromogènes; mais ces systèmes sont peu rapides.

Applications : positif couleurs pour tirer des diapositives.

BIBLIOGRAPHIE

GLAFKIDES P., *Chimie et physique photographiques,* Montel. - KOWALISKI P., *Théorie photographique appliquée,* Masson.


Rassegna Medica

LA TOXICOLOGIE

La toxicologie est la discipline qui étudie les poisons, leur nature, leurs effets, leurs mécanismes d'action, ainsi que la prévention des intoxications et leur traitement. C'est une science appliquée dont l'importance croît chaque jour davantage et intéresse les domaines les plus divers.

On est amené à définir ce qu'est un *poison :* c'est une substance qui, après pénétration dans l'organisme en dose élevée (prise en une fois ou en plusieurs fois très rapprochées), ou par petites doses très répétées, provoque de façon passagère ou durable des troubles pouvant entraîner la mort. Ces troubles sont appelés *intoxications.*

On distingue donc deux formes de toxicité : la *toxicité aiguë* ou *subaiguë,* liée à l'absorption, en courts espaces de temps, de doses relativement fortes de poisons, et la *toxicité chronique* ou à long terme, résultant de la prise, souvent renouvelée, de quantités même très faibles de substances.

La toxicité d'un produit est liée à de nombreux **facteurs.** Il est bien sûr évident que la nocivité est en rapport direct avec la *dose absorbée :* « la dose fait le poison », mais le problème se complique en raison de l'effet cumulatif de certaines substances. D'autres facteurs interviennent directement; ce sont l'*espèce animale* (le lapin est très résistant à l'atropine, le chat très sensible au phénol), la *race,* le *sexe,* l'*âge* et l'*état physique général* du sujet. En revanche, les facteurs liés à la *susceptibilité individuelle* échappent à toute classification. De plus, il faut signaler l'influence de l'existence d'une administration antérieure de la substance, entraînant soit une résistance particulière à ce toxique, phénomène connu sous le nom de mithridatisme, soit, au contraire, une intolérance acquise au toxique, le sujet étant « sensibilisé ».

Il est important de quantifier la toxicité d'un produit. On l'exprime le plus souvent par sa **dose létale 50 (D. L. 50),** qui représente la dose en milligrammes par kilogramme de masse de l'animal considéré qui entraîne la mort de 50 % des individus composant le lot d'expérience, en précisant la voie d'administration. On calcule parfois la **D. L. 10** et la **D. L. 100.** Compte tenu des variations de toxicité évoquées ci-dessus, la détermination de ces D. L. doit être réalisée sur des espèces animales et par des voies d'introduction différentes.

Les causes d'intoxication sont très diverses et le plus souvent accidentelles.

— Il existe des *intoxications provoquées par des aliments avariés, toxiques ou contaminés.*

— Les *intoxications domestiques* sont fréquentes; les journaux relatent souvent des cas d'intoxications à l'oxyde de carbone, présent dans le gaz d'éclairage

ou produit par des poêles au tirage défectueux, ou encore par des moteurs à explosion ; les insecticides peuvent se révéler extrêmement toxiques s'ils sont employés sans précautions ; de nombreux cosmétiques, fabriqués par des industriels sans scrupules ou insuffisamment avertis, renferment des substances dangereuses ; des réglementations très strictes sur les additifs alimentaires et désormais sur les produits cosmétiques sont en vigueur en France pour éviter les erreurs et les abus.

— Les *intoxications professionnelles* constituent un chapitre à part du fait de leur importance et de leur fréquence, malgré des dispositions légales nombreuses et sévères prises par tous les pays industrialisés. Les intoxications chroniques sont particulièrement courantes chez les ouvriers travaillant dans les ateliers de galvanoplastie, de décapage, et plus généralement dans l'industrie chimique chez les ouvriers travaillant le plomb, le mercure, etc. En France, une liste officielle reconnaît comme professionnelles un certain nombre de maladies survenant chez des travailleurs (tableau des maladies professionnelles donnant droit à réparation).

— Il existe aussi des *intoxications médicamenteuses,* dues à l'administration à trop forte dose de médicaments, ou plus rarement à des traitements trop prolongés (digitaline).

— De plus sont rencontrées les *intoxications criminelles,* rares, et les intoxications volontaires à but suicidaire.

Origine, structure chimique, mécanisme d'action des toxiques

Origine des toxiques

Les toxiques provenant de la chimie de synthèse (insecticides organophosphorés, solvants organiques, acides et bases) sont moins nombreux que les poisons existant dans la nature. Dans le règne minéral, on trouve divers métaux et métalloïdes toxiques, aussi bien sous forme de sels que d'éléments purs. Parmi ces derniers, citons : le plomb, le béryllium, l'arsenic, le cadmium et le phosphore. Dans le règne végétal, les plantes renferment de nombreux poisons mortels ; outre les Champignons vénéneux (certaines amanites) et le seigle ergoté, un grand nombre de plantes produisent des toxiques (alcaloïdes, hétérosides). Citons par exemple la strychnine, l'atropine, les hétérosides de la digitale, etc. Les poisons d'origine animale proviennent de certaines espèces appartenant aux Reptiles, aux Insectes, aux Mollusques et aux Poissons.

Structure chimique des toxiques

La structure chimique des poisons revêt les formes les plus variées, des plus simples aux plus complexes : ions de métaux lourds, molécules de structure simple et de masse moléculaire infime, comme celle de l'acide cyanhydrique, molécules organiques plus complexes, comme celle de l'aconit, enfin molécules de masse moléculaire élevée, comme celle de certains poisons hémolytiques à structure polypeptidique, la plus ou moins grande complexité de structure n'ayant aucun rapport avec le degré de toxicité.

On commence à être mieux informé sur le mécanisme d'action et les effets physiologiques de ces substances. C'est au niveau de l'action sur les constituants cellulaires des tissus et les systèmes enzymatiques qu'ils supportent, que s'orientent les recherches modernes en toxicologie (plomb, toxines des amanites, etc.).

Lieu et mécanisme d'action des toxiques

Les toxiques peuvent être classés selon leur lieu d'action. Nombreux sont les toxiques qui agissent sur le *système nerveux ;* certains ont pour point d'impact l'ensemble du système nerveux central, d'autres exercent une action élective sur certaines formations, comme le bulbe, la moelle épinière, les nerfs afférents et efférents, etc. Au niveau bulbaire, de nombreux poisons ont une action paralysante des centres respiratoires **(aconitine)** ou cardiaque **(solanine)** ; d'autres ont une action excitante, telles la **picrotoxine** et l'**apomorphine.** Les hypnotiques, comme les **barbituriques,** les analgésiques, comme l'**opium,** les anesthésiques généraux, comme l'**éther** ou le **protoxyde d'azote,** exercent, quant à eux, une action toxique sur les centres cérébraux, avec retentissement possible au niveau de la conscience ; en effet, on peut observer chez les cocaïnomanes une véritable destruction de la personnalité, accompagnée de fréquentes crises d'angoisse. Quant au système nerveux périphérique, les lésions qui l'intéressent sont provoquées essentiellement par les intoxications chroniques dues, par exemple, au **plomb,** à la **nicotine,** aux excès habituels d'**alcool.** Certains toxiques portent atteinte au système nerveux autonome, tels les **curares,** qui paralysent les plaques motrices, provoquant la paralysie générale et la mort par asphyxie.

L'*appareil digestif* est le siège d'atteintes fréquentes. Le foie, du fait de son rôle épurateur et métabolique, est souvent touché. Certains toxiques comme le **phosphore blanc** et l'**amanitine** agissent d'une manière très rapide, d'autres beaucoup plus lentement ; tel est le cas des **solvants chlorés,** du **benzène** et de l'**alcool éthylique.** Certains poisons excitent les terminaisons nerveuses intestinales, occasionnant des diarrhées graves.

L'*appareil respiratoire* est lui aussi soumis aux attaques de nombreux toxiques irritants ou agissant sur les mécanismes de la respiration.

L'*épiderme* et les *muqueuses* sont sensibles à l'action d'un grand nombre de substances corrosives. En ce qui concerne l'œil et en particulier le nerf optique, l'action toxique peut s'exercer par voie générale ; ainsi, l'**alcool méthylique** provoque des lésions du nerf optique pouvant entraîner la cécité.



P. Martini

▲ ***Un malmignathe,* Latrodectes tredecimguttatus *;* *sa morsure est en général très douloureuse mais non mortelle.***

Le *sang* peut subir des lésions toxiques directes, comme celles dues aux poisons hémolytiques qui provoquent l'éclatement des globules rouges, ou indirectes, par action de substances qui, en se combinant avec l'hémoglobine ou en la dénaturant, perturbent le mécanisme de transport de l'oxygène par le sang.

De nombreux poisons agissent sur l'*appareil cardio-vasculaire* en provoquant des modifications du rythme cardiaque **(digitaline)**, ou en lésant le myocarde.

L'*appareil rénal*, enfin, principale voie d'élimination des toxiques, en subit très souvent les méfaits.

Outre les actions électives que nous venons d'énumérer, beaucoup de toxiques exercent aussi des effets secondaires sur d'autres organes ou appareils, entraînant une aggravation du tableau clinique; cependant, ils peuvent se révéler utiles pour le diagnostic précoce de l'intoxication et parfois aussi pour les examens anatomo-pathologiques *post mortem*.

Le mécanisme de l'action physiologique et biochimique est souvent lié à la structure et au métabolisme du toxique. Ainsi, on a constaté que les métaux lourds inhibent des enzymes en bloquant des groupements thiols. D'autres substances agissent par action compétitive en se substituant à des agents métaboliques ayant une structure chimique analogue. Beaucoup de toxiques s'unissent de manière stable à des enzymes dont ils empêchent la fonction, soit directement, comme c'est le cas de l'**acide cyanhydrique** qui présente une forte affinité à l'égard de la cytochrome-oxydase, enzyme respiratoire intervenant dans les échanges d'oxygène au niveau cellulaire, soit par l'intermédiaire d'un dérivé métabolique, comme c'est le cas du **fluoroacétate** qui, dans le cycle de Krebs, entre en compétition avec l'acétate (métabolite normal) et est transformé en fluorocitrate, inhibiteur de l'aconitase.


P. Castano

▶ ***Inflorescence de Digitalis purpurea, plante très toxique dont on utilise les feuilles. A forte dose, la digitaline est un poison agissant sur l'appareil cardio-vasculaire en provoquant des modifications du rythme cardiaque ou en lésant le myocarde.***

Diagnostic et traitement des intoxications

Diagnostic

Un diagnostic précoce du type d'intoxication et de la substance responsable est la condition essentielle pour un traitement efficace. Les différents éléments sur lesquels repose la recherche des causes d'une intoxication sont :

— l'*examen clinique*, fondé sur l'observation directe des symptômes que présente le patient ou sur la description de ces symptômes faite par des personnes averties; il est à la base, essentiellement, du diagnostic des intoxications dues à des substances à action rapide; l'interrogatoire du sujet, s'il est conscient, ou des personnes de son entourage peut, en outre, apporter des indications utiles (enquête épidémiologique) ;

— l'*examen anatomo-pathologique*, lorsque l'intoxication a été suivie de décès, qui interprète les résultats de l'autopsie ;

— les *analyses de laboratoire* portant sur les selles, les urines, le sang et le contenu gastrique ; elles permettent la mise en évidence des perturbations biologiques que les toxiques provoquent dans l'organisme et l'identification des agents responsables; cette dernière opération est rendue difficile du fait que les poisons subissent des transformations métaboliques dans l'organisme et ne sont plus retrouvés dans les milieux biologiques sous leur forme initiale. De plus, ils peuvent se trouver en quantité trop faible pour pouvoir être mis en évidence.

Traitement

En ce qui concerne le traitement des intoxications, on agira en évacuant ou en éliminant le poison de l'organisme, en le détruisant ou en le neutralisant, et en luttant par une thérapeutique symptomatique contre les effets qu'il provoque. Quand le toxique a été absorbé par voie orale et qu'il se trouve encore dans l'estomac, on peut provoquer les vomissements, si le sujet est conscient et si l'on est sûr qu'il ne s'agit pas d'intoxication par des substances caustiques. Le lavage d'estomac est le plus pratiqué : il consiste à introduire dans l'estomac une solution saline à l'aide d'un tube placé dans l'œsophage, et à l'évacuer ensuite. On peut accélérer éventuellement l'élimination du toxique par administration de purgatifs et de lavements dont le choix est lié à la nature du poison.

Si le toxique est gazeux ou volatil, on facilitera son élimination en pratiquant la respiration artificielle et on apportera de l'oxygène à l'organisme en réalisant l'oxygénothérapie simple ou associée à des substances accélérant le rythme respiratoire. Le sujet intoxiqué peut également être placé dans un caisson hyperbar dans lequel la pression en oxygène est de 2 atmosphères.

Si le toxique est passé dans le sang, il faudra recourir à des saignées, suivies de la transfusion d'un volume identique de sang, ou, si nécessaire, pratiquer une exsanguino-transfusion. Actuellement, dans les cas graves, on emploie l'élimination extra-corporéale à l'aide du rein artificiel.

Simultanément, l'emploi des *antidotes* revêt une importance particulière. Les antidotes sont des substances qui s'opposent à l'action du toxique, soit en se combinant avec lui ou en le transformant chimiquement *(antidotes physico-chimiques)*, soit en ayant une action pharmacologique opposée à celle du poison *(antidotes pharmacologiques)*. Les antidotes peuvent agir avant ou après passage du toxique dans la circulation générale.

Parmi ceux utilisés quand le poison est encore dans le tube digestif, citons :

— le *charbon actif* qui adsorbe les molécules du toxique, empêchant leur passage à travers la barrière intestinale; son action s'exerce dans un domaine très large; il est souvent associé aux solutions de lavage d'estomac.

— De nombreux produits qui agissent par précipitation des toxiques, tels : *l'eau albumineuse* à l'égard des métaux lourds, les *tanins* en présence d'alcaloïdes et d'hétérosides, les *agents sulfurants*.

— Des substances qui ont une action antiacide *(bicarbonate de sodium)* ou antialcaline *(eau boriquée)*.

— Un antidote polyvalent assez employé, l' « antidote universel », est constitué par le mélange de charbon actif, de tanin et de magnésie. A noter que le lait est à proscrire lors de toute intoxication.

Parmi les antidotes administrés après passage du toxique dans la circulation sanguine, nous pouvons citer : les *thiosulfates*, employés dans les intoxications dues aux cyanures et qui ont pour effet de transformer l'ion CN^-, toxique, en SCN^-, presque inoffensif; le *dimercapto-propanol (BAL)*, qui permet de combattre les intoxications dues aux métaux lourds; l'*E. D. T. A. calcique (diamino-tétracétate de sodium et de calcium)*, qui complexe le plomb, permettant ainsi son élimination.

Les antidotes pharmacologiques s'opposent à l'action du toxique d'une manière soit totale, soit partielle. Parfois l'action antagoniste est réciproque, chacune des substances se comportant comme un antidote à l'égard de l'autre : l'exemple typique est celui de l'acétylcholine et de l'atropine. En revanche, la strychnine, dont l'action est antagonisée par les curares, ne se comporte pas elle-même comme antagoniste à l'égard des curarisants.

Mais, même en présence d'une thérapeutique spécifique et à plus forte raison lorsque l'on n'en dispose pas, ou encore dans le cas de poly-intoxications, on préférera combattre les effets nocifs par un traitement symptomatique approprié mettant en œuvre tous les moyens modernes de réanimation (physiologiques et biologiques). Ces traitements sont réservés à des centres particulièrement équipés et sont très fréquemment les moins dangereux et les plus efficaces. L'exemple le plus démonstratif est celui du traitement du coma barbiturique, considéré comme une anesthésie dépassée.



◀ *L'Amanita muscaria renferme un poison, la muscarine, qui provoque une intoxication se manifestant par un syndrome nerveux.*

▼ *A gauche, l'Amanita pantherina est également un Champignon entraînant une intoxication qui donne lieu à un syndrome nerveux. A droite, Amanita phalloides, dont l'ingestion provoque un empoisonnement le plus souvent mortel.*

Viola

Toxicologie spéciale

Les intoxications alimentaires

Les *Champignons* sont les grands pourvoyeurs de telles intoxications. Il nous faut rappeler aux utilisateurs que les méthodes empiriques, trop souvent employées pour reconnaître les Champignons vénéneux, sont absolument sans fondements. Les poisons renfermés dans les Champignons sont de natures très diverses, mais les intoxications qu'ils provoquent donnent lieu habituellement à des manifestations que l'on regroupe en trois grands syndromes : syndrome nerveux, syndrome phalloïdien et syndrome gastro-intestinal.



Viola



Viola


P. Martini

▲ *Une amanite mortelle :* **Amanita verna.**

Le *syndrome nerveux* est la conséquence de l'ingestion d'*Amanita muscaria* ou *Amanita pantherina,* dont les principes toxiques sont la **muscarine,**

HO, CH_3, O, CH_2 — $\overset{+}{N}$ — CH_3 (CH_3, CH_3)

qui, en dehors des troubles gastro-intestinaux, provoque une dépression profonde du système nerveux central, et la **mycéatropine,** substance mal connue, de structure atropinique, qui entraîne, à l'inverse, une excitation du système nerveux central. Cette intoxication, rarement mortelle, relève d'un traitement non spécifique : lavage d'estomac, charbon.

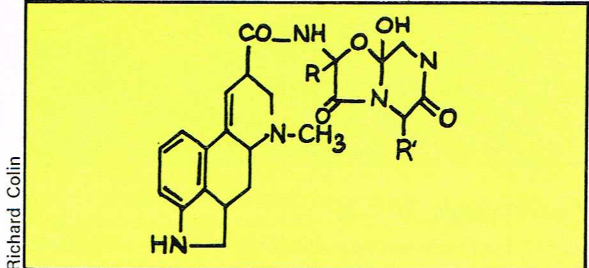
Beaucoup plus redoutable et très souvent mortelle est l'intoxication due à *Amanita phalloides, Amanita verna* et *Amanita virosa ;* cette intoxication donne lieu au *syndrome phalloïdien,* d'apparition tardive (10 à 30 heures après l'ingestion) ; elle est caractérisée par des vomissements et une diarrhée sanglante devenant cholériforme. Après 1 ou 2 jours de rémission, la diarrhée réapparaît, associée à des crampes, une oligurie et de graves atteintes hépatiques, rénales et cardiaques ; la mort survient généralement par collapsus cardiaque. Le traitement met en œuvre des mesures de caractère général.

▶▼ *Ci-contre, culture de* **Proteus vulgaris** *en boîte de Pétri. Ci-dessous, une autre amanite mortelle :* **Amanita virosa.**


Viola

Enfin la plupart des Champignons vénéneux renferment comme principes toxiques des substances résineuses fortement irritantes pour le tube digestif et qui, de ce fait, se comportent comme des purgatifs drastiques. Nous sommes alors en présence du tableau clinique du *syndrome gastro-intestinal :* vomissements, diarrhées, coliques douloureuses, toutes ces manifestations apparaissant quelques heures seulement après l'ingestion. La guérison survient normalement en 1 ou 2 jours.

Claviceps purpurea, un Champignon parasite du seigle, était autrefois responsable de fréquentes intoxications. En effet, ce Champignon provoque une intoxication appelée *ergotisme chronique,* qui se manifeste par des douleurs gastriques et intestinales, une gangrène sèche des membres et des troubles psychiques. Les contrôles qui s'exercent sur les Graminées ont fait disparaître ces risques d'intoxication. Les principes toxiques de l'ergot de seigle sont des alcaloïdes dont la structure de base rappelle celle de l'acide lysergique ; un grand nombre d'entre eux présente la structure suivante :



Richard Colin

C.N.R.I. - P. Christol, Paris



On peut citer l'**ergotamine,** l'**ergotine** et l'**ergosine.**

La grande ciguë *(Conium maculatum),* contenant un alcaloïde, la **conine,** provoque une intoxication caractérisée par une paralysie musculaire qui, lorsqu'elle atteint les muscles respiratoires, entraîne la mort par asphyxie. La petite ciguë, confondue avec le persil et le cerfeuil, présente une toxicité moindre.

Les **intoxications au plomb,** autrefois très fréquentes, sont aujourd'hui assez rares. Les causes sont très diverses ; en particulier, l'eau qui séjourne longtemps dans des réci-

pients en plomb ou dans des poteries recouvertes de vernis au plomb, peut en dissoudre de faibles quantités; les aliments en boîtes étamées peuvent absorber du plomb si l'étain contient des impuretés de plomb.

Les **aliments avariés**, de même que ceux qui contiennent encore des **germes virulents**, sont une cause fréquente d'intoxications. Dans le deuxième cas, il conviendrait plutôt de parler d'infection, mais il est habituel de ranger sous la dénomination de toxi-infections alimentaires les intoxications dues aux deux types d'aliments. Elles présentent soit une symptomatologie typiquement gastro-intestinale (due essentiellement à des bacilles du type salmonelles, comme le bacille d'Aertrike et le bacille de Gaertner, plus rarement *Proteus vulgaris* et quelques types de *Cocci*, comme l'entérocoque et le staphylocoque), soit une symptomatologie nerveuse, avec des troubles moteurs, des paralysies, d'ailleurs toujours accompagnées de troubles digestifs tels que diarrhées et vomissements; dans ce dernier cas, l'agent responsable est généralement le redoutable *Clostridium botulinum*.

Pour terminer, il faut mentionner les intoxications dues aux pratiques frauduleuses de certains fabriquants qui n'hésitent pas à utiliser des viandes avariées ou contaminées, notamment dans la préparation de produits de charcuterie, ou bien des additifs soit toxiques, soit en quantité trop élevée. Toutefois, une législation rigoureuse, qui interdit l'emploi de nombreuses substances, non seulement toxiques, mais même simplement nocives ou dont l'innocuité n'a pas été entièrement prouvée, jointe à un contrôle industriel sérieux et minutieux, tend à faire disparaître les cas d'intoxications graves. Le toxicologue a un rôle important à jouer dans ce contrôle alimentaire.

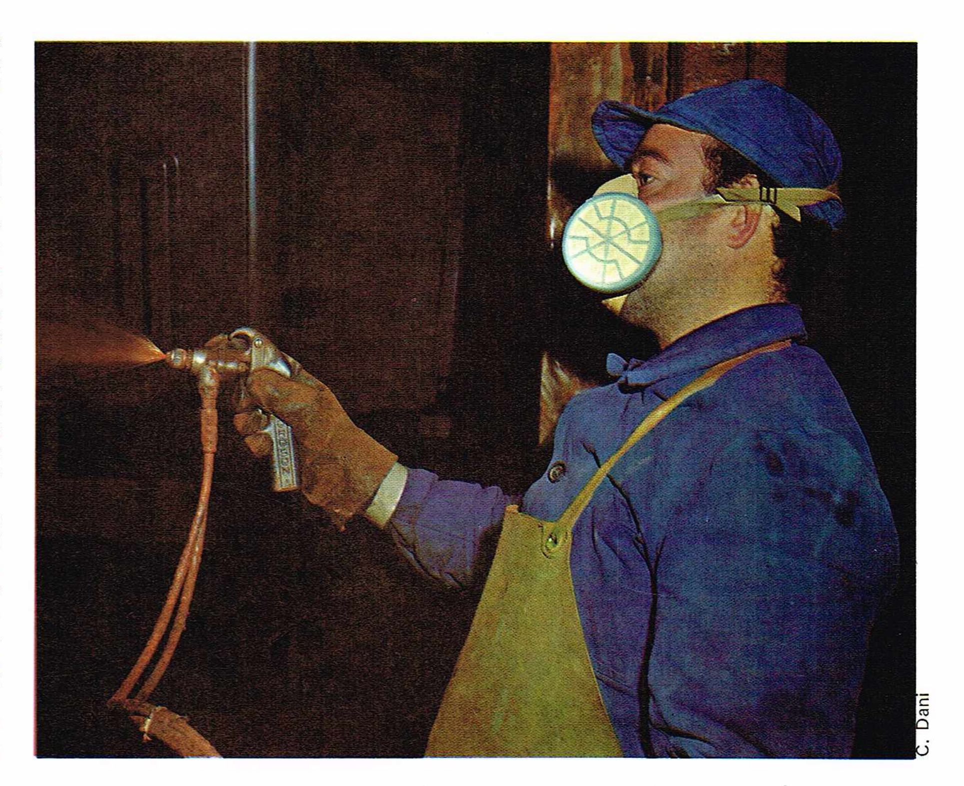
Les intoxications professionnelles

Elles sont malheureusement très nombreuses et très diverses, ce qui nous impose de nous limiter aux plus communes et aux plus dangereuses.

De nombreux métaux sont à l'origine de telles intoxications plus ou moins graves. Avant de consacrer un développement particulier aux métaux les plus nocifs et les plus importants du point de vue toxicologique, nous citerons quelques-uns d'entre eux : le **cadmium**, utilisé en fonderie et en galvanoplastie, le **béryllium**, le **thallium**, le **chrome**, sous forme de chromates, le **sélénium**, employé en métallurgie, l'**antimoine**, dangereux pour les fondeurs d'imprimerie, les ouvriers travaillant à la préparation de certaines peintures, etc., le **baryum**, très toxique, utilisé dans l'industrie des verreries, un dérivé du bore, l'**acide borique**, utilisé comme antifermentaire, etc.

Le **mercure** emprunte surtout la voie respiratoire, en raison de sa tension de vapeur élevée; à 20 °C, chaque mètre cube d'air saturé en vapeur de mercure (condition qui peut se réaliser dans des locaux fermés où l'on travaille du mercure métallique) contient environ 15 mg de mercure. Cette teneur est amplement suffisante pour provoquer des intoxications chroniques graves, qui se manifestent par des stomatites et de la diarrhée. Sont sujets à ce type de manifestations les mineurs et les ouvriers travaillant à la production de miroirs, de manomètres, de thermomètres et autres produits semblables.

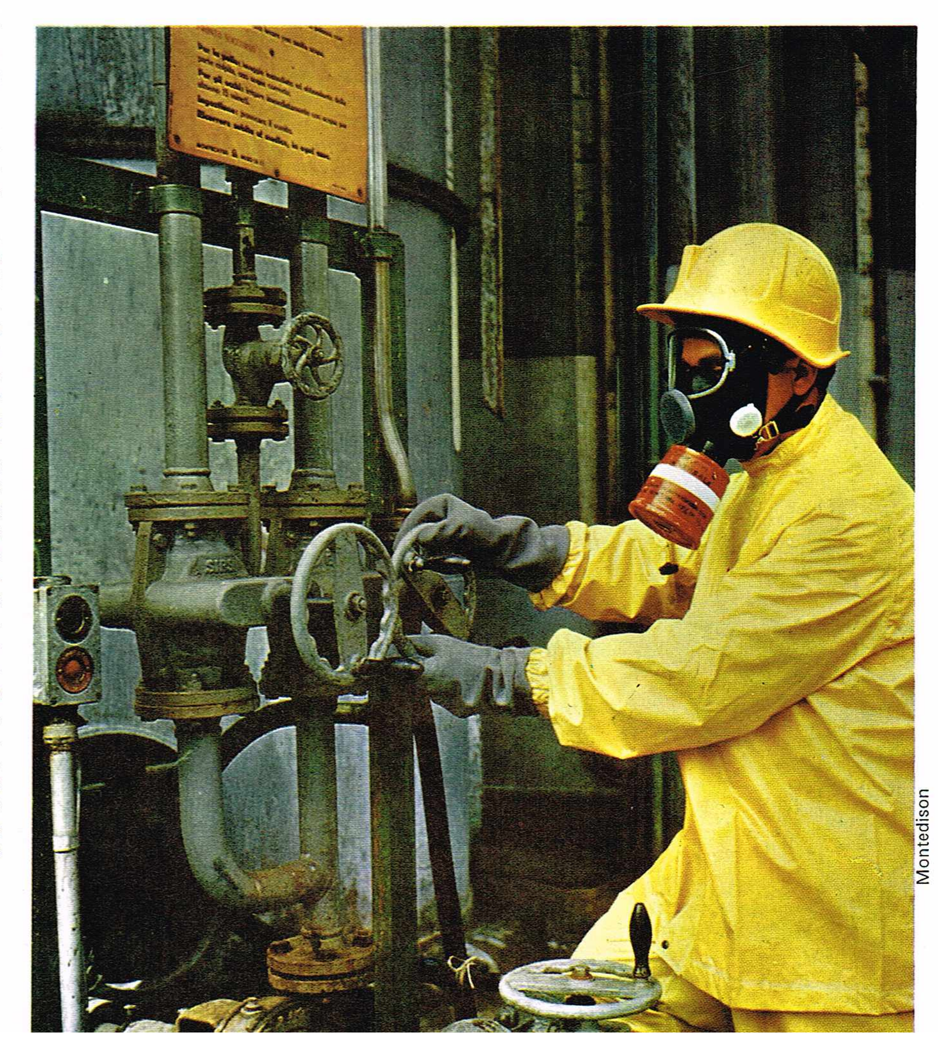
Un tableau clinique analogue, mais avec un caractère de plus grande gravité, est celui de l'intoxication par le **plomb.** L'intoxication chronique par ce métal, ou *saturnisme*, constitue l'une des affections professionnelles les plus répandues et qui ont fait l'objet des études les plus poussées. Mais en revanche, l'intoxication aiguë est infiniment moins fréquente. Le saturnisme frappe les mineurs, les linotypistes, les ouvriers qui préparent des peintures au plomb et ceux qui sont employés à la fabrication des accumulateurs, etc. La voie d'introduction est essentiellement la voie pulmonaire (respiration de poussières de plomb). Les symptômes principaux du saturnisme sont la « colique saturnine », les « arthralgies saturnines », l' « encéphalopathie saturnine », qui s'accompagne de troubles psychiques, et la « paralysie saturnine », d'installation progressive, qui intéresse d'abord les doigts, puis gagne les membres, et atteint aussi les cordes vocales. L'évolution se déroule en phases discontinues; on observe des récidives même si le patient est éloigné des causes d'intoxication. Le traitement fait appel aux spasmolytiques au cours des coliques, et on utilise l'E. D. T. A. calcique comme antidote.



C. Dani

▲▼ *Dans la lutte contre les trop nombreuses* intoxications professionnelles, *le port de masques et de vêtements de protection constitue une importante action préventive.*

Ci-dessus, un peintre au pistolet muni de son masque de protection; ci-dessous, dans l'industrie chimique, en plus du masque et des vêtements protecteurs, certaines manipulations obligent à porter également des gants spéciaux.



Montedison

▶ *La vipère commune* **(Vipera aspis)** *est un des principaux serpents venimeux de nos pays. Son venin, constitué essentiellement par des toxalbumines, exerce une action toxique sur le système nerveux.*



P. Martini

L'**arsenic** occupe une place importante en toxicologie ; il est habituellement utilisé sous forme d'anhydride arsénieux As_2O_3. Il constitue un poison, tant sous forme d'élément que sous forme d'oxyde, pour la quasi-totalité des cellules, ce en quoi il diffère du phosphore, qui est toxique sous forme d'élément seulement. L'intoxication chronique se rencontre chez les ouvriers des industries extractives, les tanneurs et les fondeurs. Le meilleur antidote est le dimercaptopropanol ou BAL.

Le **phosphore** élémentaire se présente sous différentes formes allotropiques : il existe le phosphore blanc (dit aussi « jaune »), d'aspect cireux et onctueux, le phosphore rouge et le phosphore noir qui ne présente pas d'intérêt industriel. Le phosphore jaune est très toxique, et son emploi est interdit depuis 1906 (convention de Berne) pour la fabrication des allumettes au profit du phosphore rouge ou du sulfure d'antimoine, presque inoffensifs. Les ouvriers sujets à des intoxications chroniques présentent de graves lésions hépatiques et des troubles métaboliques, avec atteinte de l'état général. Une des caractéristiques de l'intoxication chronique est l'apparition de lésions osseuses au niveau des éléments squelettiques proches des voies respiratoires (vapeurs de phosphore). Le phosphore jaune est encore occasionnellement utilisé pour la préparation d'appâts destinés aux animaux nuisibles et pour d'autres emplois.

Les poudres de **silice** (quartz, amiante), lorsqu'elles sont suffisamment fines pour atteindre les alvéoles pulmonaires, provoquent, par inhalation prolongée (par exemple chez les mineurs, les sculpteurs, les sableurs), la *silicose*, qui est une fibrose pulmonaire chronique, s'accompagnant souvent de tuberculose. Les mesures à prendre sont exclusivement d'ordre prophylactique.

Des intoxications sont souvent provoquées par des gaz tels que le **chlore**, le **brome** et le **phosgène** ; ce dernier, utilisé comme arme chimique au cours de la Première Guerre mondiale, constitue aujourd'hui un important produit intermédiaire dans la synthèse de matières plastiques en raison de sa réactivité élevée. Les fuites accidentelles de ces gaz provoquent des intoxications aiguës, aux conséquences mortelles par suite de la paralysie du centre respiratoire et de la formation d'un œdème pulmonaire.

L'**hydrogène sulfuré**, H_2S, est une cause d'intoxication accidentelle en cas de fuites pour les ouvriers qui travaillent à sa production ainsi que pour le personnel affecté au nettoyage des égouts, des citernes et des fosses septiques. Il provoque à une certaine concentration dans l'air une perte de conscience et une mort rapide.

L'industrie chimique emploie un grand nombre de solvants qui, absorbés facilement par voie respiratoire, sont souvent à l'origine d'intoxications.

Le **sulfure de carbone**, CS_2, largement employé comme solvant dans la vulcanisation du caoutchouc, dans l'industrie des pesticides, etc., est responsable d'une intoxication chronique qui se manifeste par des polynévrites et des encéphalopathies.

Le **benzène** et, dans une moindre mesure, le **toluène** et le **xylène** provoquent des perturbations sanguines graves et des atteintes hépatiques.

Les hydrocarbures aliphatiques chlorés, **trichloréthylène, perchloréthylène, chloroforme,** connaissent actuellement une large utilisation. Ils provoquent de graves intoxications professionnelles chroniques s'accompagnant de manifestations neurologiques, de lésions hépatiques sévères, de lésions optiques, de céphalées.

Parmi les nombreux solvants, citons encore l'**aniline**, l'**acétone**, et les autres **cétones volatiles.**

Pour l'ensemble des produits volatils, gaz et solvants, les hygiénistes de divers pays proposent des *tables de concentrations maximales tolérables* (*M. A. C.*, maximum allowable concentration) dans les ambiances de travail pour 8 h par jour, 5 jours par semaine d'exposition. Les valeurs indiquées, qui sont révisables, constituent un seuil à ne pas dépasser. Malheureusement, de nombreux points de désaccord existent encore à l'échelon international, notamment entre hygiénistes américains et soviétiques. Le respect de telles normes est un facteur essentiel en vue de l'éradication de certaines maladies professionnelles où la prévention est capitale (benzolisme, par exemple).

Parmi les diverses substances responsables d'intoxications, l'**oxyde de carbone** tient une place importante, tant sur le plan domestique (fuites de gaz, poêles au tirage défectueux, moteurs à explosion fonctionnant dans des locaux fermés), que professionnel (garages, ouvriers

travaillant à certains fours, etc.). A une concentration de 0,4 % dans l'air, il peut provoquer des intoxications graves, et même la mort pour une exposition d'une heure. Danger d'autant plus grand que ce gaz est inodore. Les premiers symptômes de l'intoxication sont des céphalées, des vertiges et une impotence musculaire au niveau des membres inférieurs. Ensuite le sujet perd connaissance, un coma s'installe, et la mort survient par asphyxie. Cette dernière résulte d'une privation de l'organisme en oxygène, l'oxyde de carbone bloquant l'hémoglobine sous forme de carboxyhémoglobine stable. Le traitement des intoxications est fondé sur la pratique de la respiration artificielle, sur l'oxygénothérapie et la carbogénothérapie ($O_2 + CO_2$), auxquelles on associe des analeptiques respiratoires. Des transfusions sanguines et même des exsanguino-transfusions sont fréquemment réalisées. En cas de survie, on déplore souvent des séquelles nerveuses, le tissu nerveux étant le plus sensible au manque d'oxygène.

Intoxications médicamenteuses

Le surdosage d'un médicament, c'est-à-dire l'augmentation inconsidérée des doses prescrites de la part d'un malade qui nourrit l'espoir illusoire d'en augmenter l'efficacité, aboutit souvent à une intoxication. D'autres causes fréquentes sont la prise accidentelle d'un médicament à la place d'un autre, ainsi que la consommation par méprise (les enfants en étant les victimes principales) due à la confusion des médicaments avec des bonbons, par exemple (aspirine notamment). Selon les cas, on observe des intoxications aiguës ou chroniques. Les intoxications par les barbituriques sont fréquentes, de même que celles dues à l'usage inconsidéré de tranquillisants. On pourrait multiplier les exemples. Ce qu'il faut retenir est que, étant donné que presque aucun médicament n'est dépourvu de toxicité, le patient doit respecter la dose prescrite par le médecin et contrôlée par le pharmacien et doit laisser ces produits hors de la portée des enfants.

Intoxications dues aux morsures de serpents

Elles sont assez nombreuses de nos jours. Les principaux serpents venimeux de nos pays appartiennent au genre *Vipera (Vipera aspis, Vipera ammodytes, Vipera berus* et *Vipera ursinii)*. Le venin de ces serpents est constitué essentiellement par des toxalbumines inoffensives par voie gastrique mais provoquant en dehors des phénomènes locaux, des atteintes du système nerveux central. La mortalité est d'environ 0,5 %, mais précisons que la sensibilité au poison est très variable d'un individu à l'autre. L'intervention d'urgence vise essentiellement à éliminer le venin au niveau de la piqûre (succion à l'aide d'une ventouse, de préférence à la succion buccale) et à retarder l'absorption du poison, au moyen d'un garrot posé en amont du point d'inoculation, pendant un temps très limité en raison du risque de nécrose. Le traitement spécifique est fondé sur l'administration d'analeptiques, et surtout d'un sérum antivenimeux polyvalent.

Intoxications volontaires à but suicidaire et intoxications criminelles

Parmi les poisons utilisés à des fins criminelles, l'arsenic, qui occupait autrefois une place de choix, est aujourd'hui pratiquement abandonné. Lui sont préférés des hétérosides et des alcaloïdes (digitaline, strychnine). Des substances très diverses sont également employées ; citons les insecticides organophosphorés, type parathion et similaires. Le cyanure n'est pas parmi les toxiques les plus employés, car si la mort est rapide, une symptomatologie typique dénonce l'intoxication.

Dans le cadre des suicides, les toxiques les plus utilisés par les désespérés qui attentent à leurs jours sont très divers, depuis les acides et les alcalis jusqu'à l'essence, mais la plupart des suicides sont dus au gaz d'éclairage et surtout aux barbituriques absorbés à très fortes doses ; ces derniers provoquent une dépression profonde de tout le système nerveux central, avec anesthésie, abolition des réflexes, coma, la mort survenant par arrêt respiratoire. Pour combattre ce type d'intoxication, on a recours à tous les moyens de réanimation artificielle.

Les armes chimiques

Rentrent dans cette catégorie les différents composés gazeux, liquides et solides susceptibles d'être utilisés comme armes de combat. On les classe en suffocants, sternutatoires, lacrymogènes, vésicants et toxiques du système nerveux.

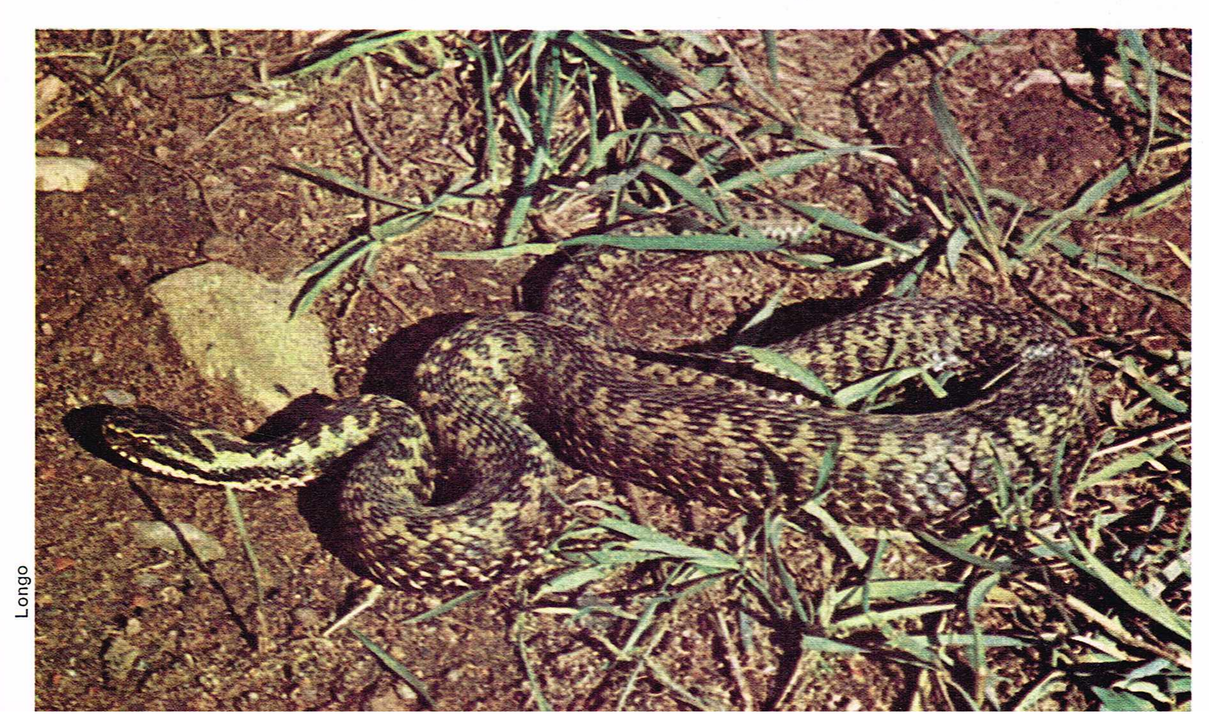
Appartiennent aux *suffocants* le **chlore** et le **phosgène,** qui agissent en provoquant de graves inflammations des voies respiratoires supérieures et des bronches, et entraînent la mort par œdème pulmonaire.

Les *sternutatoires* provoquent tout d'abord l'éternuement et l'irritation du nez, puis des nausées violentes et une grave dépression physique et mentale, cette action étant temporaire. La **diphénylchloroarsine** est un exemple type de ces composés.

Les *lacrymogènes* irritent la membrane oculaire, provoquant une hypersécrétion de larmes ; parmi les produits faiblement toxiques, citons la **chloroacétophénone,** $C_6H_5CO—CH_2Cl$.

Les *vésicants* entraînent des érythèmes et des phlyctènes, suivis de la destruction des tissus contaminés. Le principal composé de cette catégorie est l'**ypérite.** On a réalisé la synthèse de certaines substances de structure analogue, comme l'**azoto-ypérite** et la **léwisite.**

Les toxiques du système nerveux central ont été synthétisés à partir d'esters phosphoriques. Les plus redoutables sont le **Tabun**, le **Sarin** et le **Soman.** Ils agissent en bloquant l'activité de la cholinestérase, ce qui provoque des accumulations toxiques d'acétylcholine, entraînant des nausées suivies de convulsions, puis le coma. Ces toxiques n'ont jamais été utilisés. L'emploi éventuel de ces gaz, dont la formule est souvent inconnue pour des raisons de secrets militaires, poserait des problèmes dramatiques.



Longo

◀ *La péliade,* **Vipera berus,** *est également un serpent venimeux.*

▶ *Cristaux de cocaïne observés en lumière polarisée : c'est le principal alcaloïde contenu dans les feuilles de coca.*

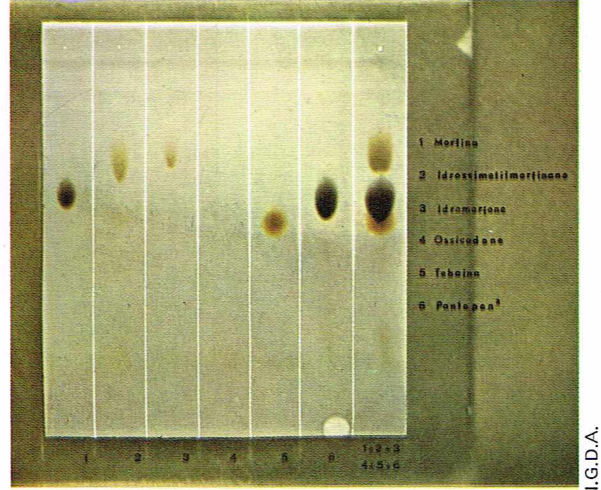
Hayon-Pitch

Toxicomanies (dépendances)

Un grand nombre de poisons sont absorbés volontairement pour les sensations qu'ils procurent, qu'il s'agisse de substances excitantes, de stimulants ou de stupéfiants. D'une manière générale, et lorsque l'usage de tels produits devient habituel, on peut parler de *toxicomanie,* terme auquel l'O. M. S. (Organisation mondiale de la santé) a substitué le terme de *dépendance* pour étendre à des habitudes de vie néfastes la même conception (éthylisme, tabagisme).

Un conditionnement psychique vis-à-vis de la drogue s'installe, et apparaît le phénomène de tolérance, qui oblige le toxicomane à augmenter les doses pour obtenir le même effet. On notera toutefois que l'intensité de ces réactions est variable selon le type de drogue. L'interruption brutale de l'usage de ces produits entraîne souvent des accidents de sevrage, ce qui impose de procéder à la désintoxication sous surveillance médicale et psychologique très stricte. Les drogues sont de nature très diverse, et leur toxicité varie. Nous allons citer quelques-unes d'entre elles.

I.G.D.A.



I.G.D.A.

▶ ***Identification de composés de la morphine par la méthode de la chromatographie sur couche mince. Les chromatogrammes de l'illustration du haut ont été obtenus avec un réactif donnant une coloration verte avec les dérivés morphiniques. Les chromatogrammes de l'illustration du bas ont été obtenus à l'aide d'un réactif donnant une coloration rouge de nuance variable avec les dérivés de la morphine. Ces techniques sont largement employées en toxicologie et en médecine légale.***

On peut parler de dépendance alcoolique dans la mesure où l'**alcool** entraîne des phénomènes d'accoutumance et des accidents de sevrage provoquant une altération psychique, des troubles neurologiques et des atteintes hépatiques graves.

Le **hachisch** ou **marijuana,** que l'on extrait du chanvre indien, est une drogue fort répandue. Elle provoque un état particulier d'euphorie et des hallucinations agréables. On peut observer des lésions nerveuses pouvant aboutir à la folie. Il n'y a ni tolérance ni accidents de sevrage.

Le **diéthylamide de l'acide lysergique** ou **L. S. D.,** dont l'usage est répandu surtout aux États-Unis, est une drogue plus récente. Elle provoque une profonde dissociation des facultés intellectuelles et affectives, avec hallucinations et état d'apathie.

La **mescaline,** contenue dans le peyotl, Cactacée qui croît au Mexique, ainsi que d'autres substances **(psilocybine** et **psilocyne)** contenues dans des Champignons du Mexique provoquent des effets semblables.

Le groupe des stupéfiants « vrais » qui est envisagé maintenant comprend en premier lieu l'**opium** extrait du pavot, et fumé par plus de 400 millions de personnes dans le monde. On utilise uniquement dans les pays occidentaux un de ses alcaloïdes, la **morphine,** ainsi que ses dérivés et ses succédanés. La morphine possède des propriétés analgésiques intéressantes en médecine. Elle provoque un état psychique caractérisé par un détachement serein, tandis qu'à des doses plus élevées, elle provoque un état initial d'euphorie et d'hyperexcitabilité, suivi de somnolence et d'amoindrissement de la sensibilité physique. L'accoutumance s'installe rapidement, ce qui conduit à augmenter les doses, avec pour conséquence un épuisement physique général. Les accidents de sevrage sont particulièrement graves. Le malaise entraîné par l'état de manque est si profond qu'il conduit le morphinomane à se procurer de la drogue par n'importe quel moyen.

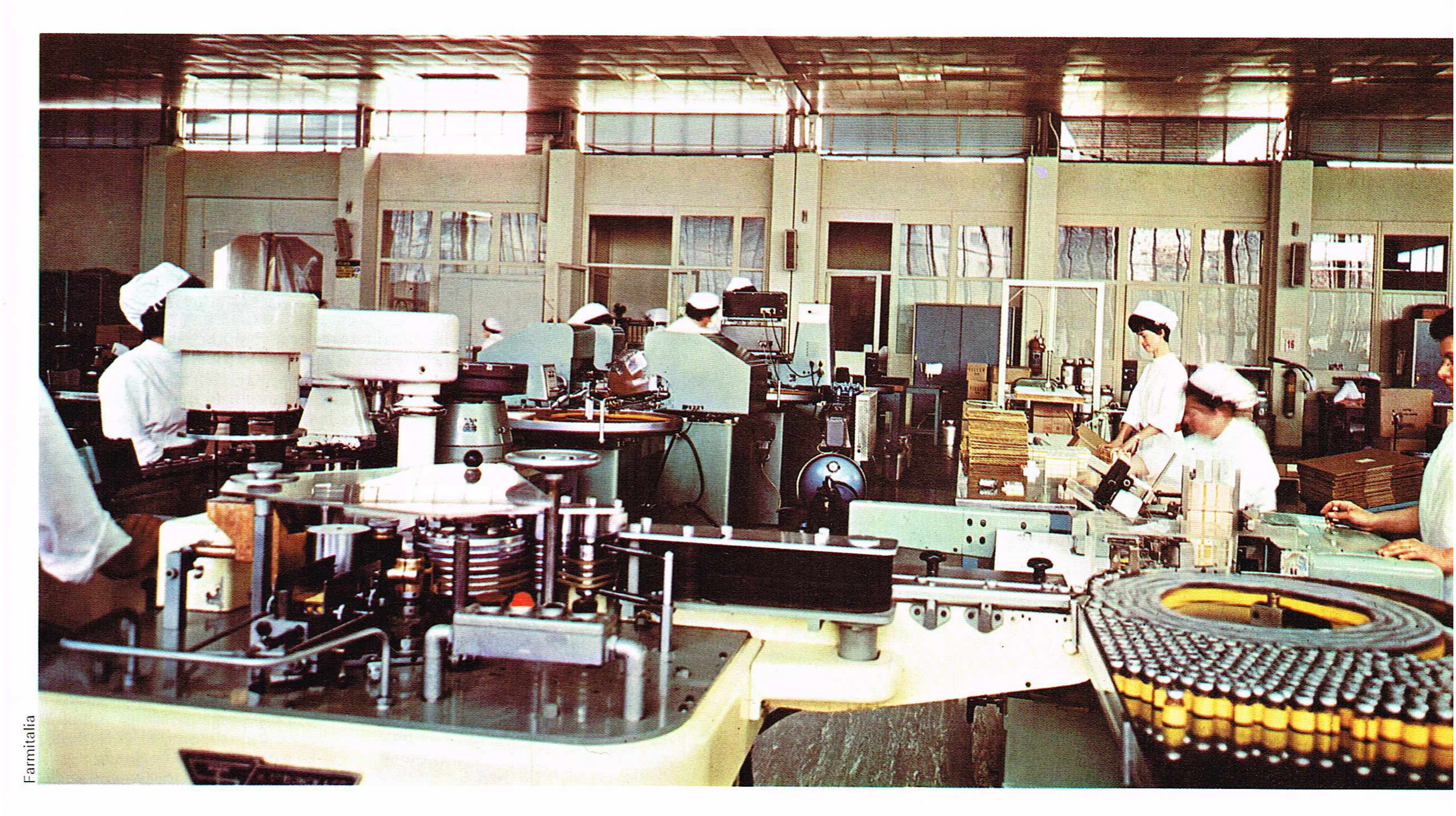
La **diacéthylmorphine** ou **héroïne** est probablement la plus dangereuse de toutes les drogues dérivées de la morphine; beaucoup plus active que cette dernière, elle possède une action euphorisante plus marquée; son usage répété provoque des troubles profonds du caractère. D'autres analgésiques **(péthidine, palfium)** possèdent des propriétés comparables.

La **cocaïne** est le principal alcaloïde contenu dans les feuilles de coca qui sont mâchées par les habitants du Pérou. Elle procure un choc « extatique » de très courte durée. La cocaïne ne crée ni dépendance physique, ni tolérance, mais une très forte dépendance psychique.

Nous avons décrit quelques drogues parmi les plus utilisées. Mais les drogués n'hésitent pas à employer des « cocktails », mélanges de plusieurs toxiques ayant un effet synergique. La toxicomanie reste un problème social grave, difficile à combattre, compliqué par des implications économiques internationales.

BIBLIOGRAPHIE

FABRE R. et TRUHAUT R., *Précis de toxicologie,* 1960. - MEUNIER R., *Toxicologie d'urgence,* Paris, 1972. - OLIVIER, *Traité de biologie appliquée,* tome 7. - PATTY F., *Industrial Hygien and Toxicology Interscience,* New York, 1962. - TRUHAUT R., *Pure and Applied Chemistry,* volume XXIV, 1970.



Farmitalia

▲ *Chaîne de fabrication de spécialités pharmaceutiques sous forme de comprimés et de dragées.*

PHARMACOLOGIE - CHIMIE PHARMACEUTIQUE*

Dès la plus haute antiquité, l'homme avait noté que certaines substances étaient capables d'influer favorablement non seulement sur le milieu extérieur, mais aussi sur son propre organisme. Ses efforts avaient toujours tendu à modifier les conditions du milieu dans lequel il vivait plutôt que de s'adapter lui-même à ce milieu par une action volontaire, plus ou moins consciente. Assez tôt, il s'aperçut qu'il était possible de modifier, grâce à la prise de certains remèdes, le comportement de son propre organisme, celui-ci étant considéré comme faisant partie du milieu extérieur, ce qui inscrit cette tentative dans la même démarche de pensée et d'action (la graisse animale, utilisée pour soulager la douleur d'une brûlure, fut peut-être le premier médicament utilisé par l'homme). Plus tard, il en vint à reconnaître les relations existant entre la nature de certains aliments et les modifications physiologiques consécutives à leur absorption.

C'est pourquoi, s'il faut entendre par pharmacologie l'étude des relations existant entre tel remède et les réactions qu'il provoque dans l'organisme, on peut affirmer que celle-ci est aussi ancienne que l'homme. En revanche, si l'on définit les disciplines pharmaceutiques comme un ensemble organisé de notions et de méthodes d'application, ce n'est que beaucoup plus tard que l'on pourra parler de pharmacologie.

Le *Pen Tsao*, ouvrage chinois qui semble remonter à plusieurs millénaires avant J.-C., constitue probablement la première tentative d'établissement d'un *corpus* recensant un certain nombre de médicaments de nature végétale et animale. Le *Yajurveda*, livre sacré de l'Inde primitive, et le *livre d'Hammourabi* (2500 av. J.-C.), issu des cultures protohistoriques d'Asie Mineure, contiennent des listes de prescriptions et de médicaments. Une importance particulière s'attache au *Papyrus d'Ebers* (1852 av. J.-C.), panaroma complet de la pharmacopée égyptienne ; on y trouve mention de certains médicaments comme la scille et le lotus, utilisés encore de nos jours.

Si l'on excepte le livre d'Hammourabi, tous ces documents nous montrent clairement qu'il existait des rapports

Université K. Marx. Leipzig

◀ *Détail du* **Papyrus d'Ebers** *(1852 av. J.-C.) : ce papyrus nous donne un panorama complet de la pharmacopée égyptienne.*

*** Les informations de ce chapitre sont données à titre purement documentaire. Seul un médecin est habilité à établir un diagnostic et instaurer un traitement. La rédaction de l'Encyclopédie Alpha des sciences et techniques décline toute responsabilité s'il était contrevenu à cette règle, même si des erreurs involontaires s'étaient glissées dans les pages qui suivent.**

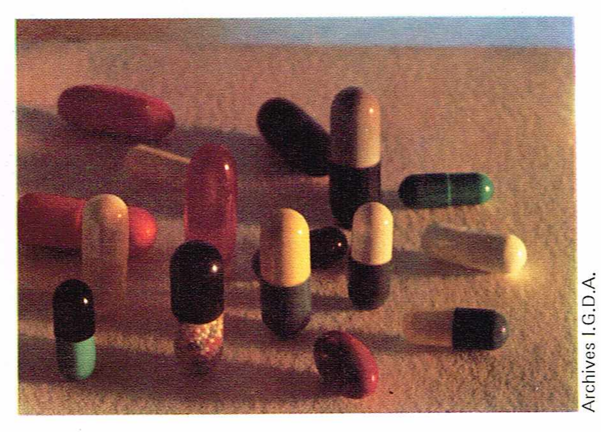


C. Ciccione

▲ *Les origines de la pharmacologie se confondent avec celles des civilisations les plus anciennes. L'illustration ci-dessus montre une miniature arabe contenue dans le Traité de la Thériaque, de l'an 595 de l'Hégire (Bibliothèque nationale, Paris).*



Archives I.G.D.A.



Archives I.G.D.A.

▶ Cachets *(en haut)* et gélules *(en bas). Les cachets sont utilisés surtout pour des médications antinévralgiques, antigrippales, etc.; les gélules pour les produits à base de vitamines, d'antibiotiques, etc.*

très étroits entre l'art médical et l'art pharmaceutique, l'un et l'autre portant l'empreinte des choses sacrées. La médecine y apparait comme une manifestation de la divinité ou, dans le meilleur des cas, un moyen dont celle-ci se sert pour opérer la guérison, selon son bon plaisir. Il est symptomatique de constater que les Égyptiens, qui avaient pourtant de vastes connaissances dans les domaines de la chimie appliquée, de l'anatomie et de beaucoup d'autres sciences, considéraient comme profane l'art de l'embaumement et comme sacrées la médecine et la pharmacie. L'attribution de ce caractère sacré à la pharmacie empêchait sa diffusion et le développement de la recherche; il en fut de même pour la médecine qui ne connut aucune évolution pendant des siècles.

Les Grecs, les premiers, modifièrent cette situation, sentant le besoin d'introduire la logique dans l'expérience; une telle attitude permit d'accomplir de nombreux progrès.

Hippocrate formula la première théorie objective sur l'action pharmacologique : il supposait que la santé résultait d'un équilibre entre les quatre humeurs de l'organisme (sang, bile, lymphe, sucs digestifs) et que les médicaments étaient des substances capables de maintenir cet équilibre. Néanmoins, l'influence du sacré imprégnait encore la science.

Galien, médecin et philosophe romain dont le nom se retrouve dans les termes actuels de *pharmacie galénique*, développa les théories de son maître Hippocrate; ses idées furent rassemblées par Dioscoride dans un traité intitulé *Sur la matière médicale*. A l'époque de l'Empire, l'art médical et l'art pharmaceutique commençaient à prendre chacun leur autonomie.

Nous avons jusqu'à présent parlé d' « art ». En effet, en dépit des progrès accomplis, l'exercice des professions médicales reposait toujours sur l'empirisme. Cet état de choses se perpétua pendant environ six siècles après la chute de l'empire romain; au cours de cette période, le sacré s'empara de nouveau de la science naissante.

Ce n'est qu'en dehors du monde chrétien que des idées nouvelles se sont fait jour; à cet égard, l'école persane a joué un rôle important, car, par son intermédiaire, les Arabes, qui exercèrent une profonde influence sur la culture occidentale, assimilèrent l'art médical gréco-romain et, conformément à leur esprit extraordinairement moderne, lui donnèrent un caractère entièrement laïc. On vit se multiplier le nombre des drogues employées (aloès, rhubarbe, camphre, valériane, colchique), ainsi que les méthodes de préparation (*élixir, julep* sont des vocables arabes).

Les croisades furent l'occasion d'un brassage culturel intense, grâce auquel le monde chrétien s'ouvrit à nouveau aux influences grecque et latine, et réassimila les éléments de l'art médical et pharmaceutique de l'Antiquité. C'est à cette époque que, en Italie, en France et en Espagne, naquit et se développa l'alchimie à mi-chemin entre la science et la magie, la première prenant le pas sur la seconde au fur et à mesure que les années passaient.

On arrive ainsi à Paracelse et à Lémery (XVIe et XVIIe siècle), puis aux chimistes comme Glauber, Seignette et Béguin.

Enfin, au début du XIXe siècle, la pharmacie s'affirme comme une véritable science : l'empirisme décline, les techniques de préparation des médicaments se perfectionnent. On s'intéresse de plus en plus aux remèdes d'origine végétale.

Redi et Malpighi introduisent dans la pharmacologie la méthode expérimentale, qui, seule, caractérise la véritable science. On assiste aux premières tentatives visant à isoler les *principes actifs* de la drogue, ce qui répond au besoin de disposer de médicaments d'action bien définie : au début du XIXe siècle, sont isolés la morphine puis d'autres alcaloïdes, ainsi que des glucosides.

A partir du XIXe siècle, une nouvelle méthode de recherche se développe, que l'on peut déjà qualifier de « méthode statistique », fondée exclusivement sur l'observation répétée des effets des différents médicaments sur les maladies; on commence à étudier les effets secondaires des médicaments, d'abord sur l'organisme malade, puis sur l'individu sain. De l'individu considéré dans sa totalité, on passe bientôt à l'étude des différents organes, d'abord *in vivo*, puis *in vitro*.

La chimie accomplit de formidables progrès, entraînant la pharmacologie dans son sillage. Ehrlich ouvre l'ère de la *chimiothérapie*, qui utilise pour le traitement des

maladies, et spécialement des infections, des substances chimiques fortement toxiques pour les germes infectieux, mais inoffensives pour l'organisme : les arsénobenzols, les sulfamides et surtout les antibiotiques, qui ont révolutionné la médecine. La recherche fondamentale continue de se développer; on applique les méthodes de la physico-chimie à l'étude des effets des médicaments au niveau de la cellule et des constituants cellulaires.

Aujourd'hui, de nouvelles disciplines se développent, qui étudient la biodisponibilité, la pharmacocinétique et le devenir métabolique des médicaments.

Pharmacologie générale

Formes pharmaceutiques et voies d'administration

On peut définir les médicaments comme des substances administrées par différentes voies à un organisme animal dans un dessein thérapeutique. Le mot « médicament » n'est que la traduction partielle du terme grec « pharmakon », qui désigne tout à la fois les remèdes et les poisons.

La pharmacologie (terme dérivé directement du mot grec), dont la toxicologie s'est progressivement différenciée, étend son étude aux remèdes proprement dits et aux toxiques. D'ailleurs, la plupart des médicaments sont toxiques lorsqu'on les administre à une dose excessive; un exemple typique nous est offert par la strychnine, qui est l'un des plus puissants poisons connus, mais qui, à faible dose, est employée comme reconstituant.

Pour exercer leur action, les médicaments doivent pénétrer intimement l'organisme. Ils doivent pour cela, lorsqu'ils sont administrés par la bouche, traverser des membranes, particulièrement au niveau intestinal. C'est le processus important de l'*absorption*.

Les formes pharmaceutiques sous lesquelles se présentent les médicaments administrés par voie orale sont : le *cachet*, enveloppe de pain azyme dans laquelle on enferme un médicament le plus souvent en poudre; la *capsule* de gélatine molle; la *gélule*, forme modernisée et industrielle du cachet; le *comprimé*, constitué de poudres inertes mélangées aux principes actifs et agglomérées; les *pilules*; les *sirops* et les *potions*, liquides sucrés de goût agréable contenant des principes médicamenteux.

Le mode d'administration par voie orale est le plus commode et le plus employé. Toutefois, un certain nombre de médicaments sont détruits par les enzymes digestives ou sont mal tolérés par les muqueuses. On recourt quelquefois à une autre forme de présentation, les tablettes *sublinguales* que l'on fait dissoudre lentement dans la bouche; mais le plus souvent on recourt aux *comprimés gastrorésistants*, enrobés d'une couche d'acétophtalate de cellulose qui ne se dissoudra qu'au niveau intestinal.

Les médicaments, après avoir traversé la barrière intestinale, parviennent au foie par la veine porte et passent ensuite dans la circulation générale.

La voie rectale utilise les *suppositoires* dans lesquels le médicament est mélangé à un excipient qui fond ou se dissout dans le rectum.

La peau présente un faible pouvoir d'absorption; les médicaments qu'on utilise par application sur la peau, *onguents*, *pommades* et *crèmes*, sont destinés uniquement au traitement d'affections locales.

L'appareil respiratoire, qui offre une très large surface perméable aux gaz, constitue une voie de pénétration pour tous les médicaments qui se présentent sous forme de gaz ou de vapeur, voie empruntée notamment par les anesthésiques volatils, par les médicaments qui se présentent sous forme de dispersions de très fines particules *(aérosols)*. D'autres produits sont absorbés au niveau des bronches ou des voies aériennes supérieures, nez et pharynx (les cocaïnomanes, par exemple, absorbent leur drogue en l'aspirant sous forme de poudre très fine).

La muqueuse oculaire et la muqueuse vaginale ont des pouvoirs d'absorption élevés.

Nous venons d'évoquer différentes voies d'administration qui sont toutes des voies naturelles; on peut emprunter des voies « artificielles », au moyen de deux techniques, la scarification et surtout l'injection.

La *scarification* est une incision pratiquée au niveau de l'épiderme en vue de provoquer l'écoulement d'un peu de sang ou de sérosité, sur lesquels on dépose directement le médicament (vaccination antivariolique).

L'*injection*, en revanche, est l'une des techniques d'administration des médicaments les plus employées; on parle notamment de voie *sous-cutanée*, *intramusculaire*, *intraveineuse* selon que l'injection est pratiquée sous la peau, dans la masse musculaire ou dans une veine (en général la veine du pli du coude). Ces différentes voies d'administration, surtout la voie intraveineuse, permettent une absorption rapide du médicament; la stérilisation parfaite du matériel et celle de la zone d'inoculation s'imposent dans tous les cas. On choisit ce mode d'administration notamment dans les cas d'urgence, dans les traitements intensifs ou encore lorsque les principes actifs risqueraient d'être dénaturés dans l'appareil digestif.

Nous ne nous arrêterons pas sur certaines présentations pharmaceutiques qui sont pratiquement tombées en désuétude, tels les *cataplasmes*, les *décoctions*, les *infusions*, les *liniments*, les *électuaires*, les *tisanes*.

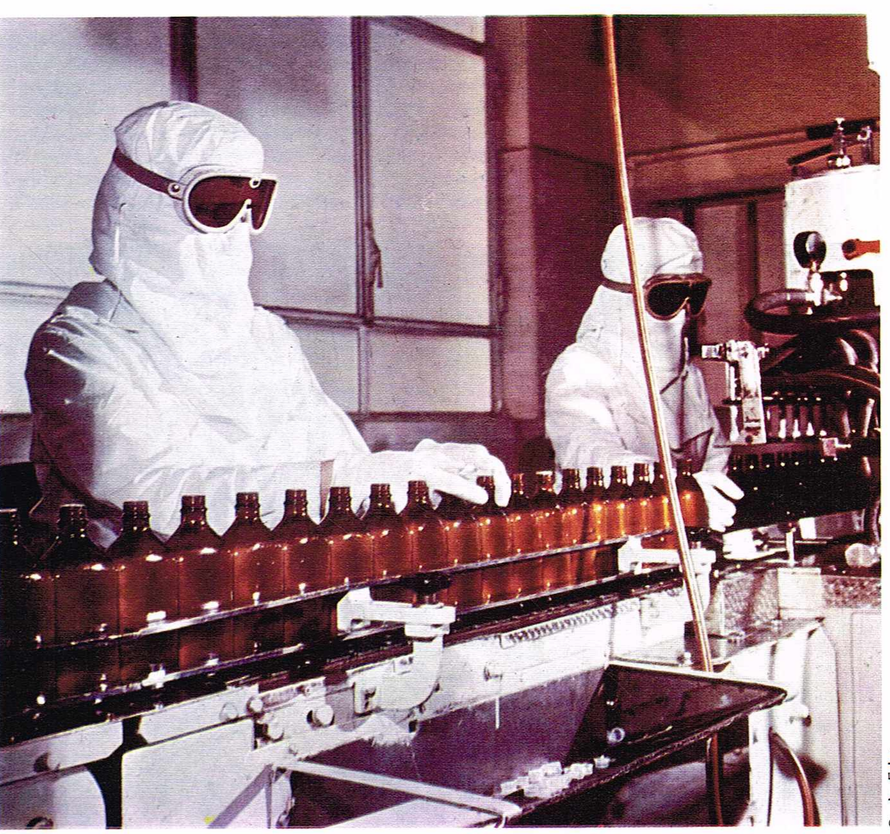
Diffusion des médicaments dans l'organisme ; métabolisation, élimination et accumulation

Une fois absorbés et éventuellement modifiés au niveau des voies digestives et du foie, les médicaments passent dans la circulation générale et se répartissent dans tout l'organisme. Mais leur répartition dans les différents organes est loin d'être uniforme. Par exemple, l'iode se fixe électivement sur la thyroïde, tandis que les médicaments liposolubles se fixent sur les tissus adipeux. Il est à noter qu'une concentration maximale dans un organe ne correspond pas forcément à une activité maximale sur ce même organe.

D'une manière générale, les médicaments se concentrent dans le foie et les reins : le foie est l'organe où se déroulent la plupart des réactions biochimiques, et les reins sont les principaux organes d'élimination.

La répartition d'un médicament dépend de la voie d'administration, des transformations métaboliques qu'il subit dans l'organisme, de son élimination et de l'élimination de ses métabolites.

▼ ***Mise en flacon de sirops.***



Carlo Erba

Quelques médicaments sont complètement transformés dans l'organisme en eau et gaz carbonique, tandis que d'autres ne sont que légèrement modifiés. Les transformations peuvent intéresser la quantité totale de médicament absorbée ou seulement une partie; pour de nombreuses substances, la transformation s'arrête à un certain niveau (le benzène, par exemple, est oxydé en acide muconique). Les réactions chimiques qui se produisent au cours du métabolisme sont très diverses : oxydation, réduction, conjugaison, méthylation, acétylation, etc. Par exemple, les cyanures $R—C \equiv N$ sont transformés en thiocyanates $R—S—C \equiv N$, beaucoup moins toxiques.

L'élimination des médicaments s'effectue par les urines, la sueur, les selles et les gaz expirés; par ces mêmes voies sont éliminés les métabolites, ce qui conduit à des équilibres entre la vitesse d'absorption, la vitesse des biotransformations, et les vitesses d'élimination du médicament et de ses métabolites.

Les pharmaciens « calculent » la formulation des médicaments de telle sorte que leur concentration sanguine, résultant de tous les équilibres, s'établisse à une valeur optimale au regard de l'effet thérapeutique recherché.

Certains médicaments sont absorbés rapidement et éliminés lentement; ces substances donnent lieu à une accumulation dans l'organisme, fait dont il faut tenir compte lors du traitement, surtout lorsqu'on administre des substances dont la dose toxique est proche de la dose thérapeutique.

Il existe aussi des médicaments dont l'absorption est très lente et l'élimination rapide; pour ces derniers, il faut choisir une voie d'administration permettant une absorption immédiate.

Enfin, il existe des substances qui sont éliminées et réabsorbées à l'intérieur de l'organisme même, comme la phénolphtaléine tétraiodée, qui, éliminée par la bile, est réabsorbée par l'intestin, retourne au foie pour passer à nouveau dans la bile, et ainsi de suite (cycle entéro-hépatique).

De nombreuses substances sont éliminées par les glomérules du rein et réabsorbées par les tubules.

Après cette rapide description, voyons maintenant ce que l'on entend en pharmacologie par dose active. On appelle *dose active* la quantité de médicament (rapportée au poids corporel du patient) qui permet à la substance active d'exercer son action pharmacologique propre, sans provoquer de phénomènes toxiques. En effet, tous les médicaments sont toxiques au-delà d'une certaine dose; leur emploi thérapeutique est d'autant plus sûr que la *dose thérapeutique* est éloignée de la *dose toxique*, qui provoque les premiers symptômes indésirables. Pour certains médicaments, la dose thérapeutique est presque égale à la dose toxique (par exemple, les antimitotiques), tandis que pour d'autres la dose thérapeutique et la dose toxique sont très éloignées (par exemple, la pénicilline).

La dose thérapeutique est généralement valable pour tous les individus de la même espèce et varie peu en fonction de la race, de l'âge et du sexe. Cependant, il existe des individus qui présentent une *hypersensibilité* à certains médicaments sans que ces dispositions puissent être décelées d'avance : chez ces sujets, l'administration de doses très faibles provoque des réponses physiologiques identiques à celles des doses normales (cet abaissement de la dose thérapeutique s'accompagne d'un abaissement de la dose toxique) ; chez certains, des doses même très réduites d'un médicament donné déclenchent des phénomènes d'*allergie*, souvent d'une extrême gravité.

Un autre phénomène qui caractérise la prise habituelle de certains médicaments est l'*accoutumance toxicomaniaque :* l'organisme ne peut plus se passer du médicament, à l'égard duquel il est devenu dépendant. L'accoutumance est à l'origine de différentes toxicomanies : morphinomanie, cocaïnomanie, toxicomanie aux barbituriques, aux tranquillisants; elle explique les difficultés qu'éprouvent les sujets qui en sont atteints à se passer de leur drogue (syndrome de sevrage).

▼ ***Enregistrement des effets physiologiques d'un médicament à l'aide d'un* kimographe.**

Farmitalia

Synergie et antagonisme

Il est rare qu'un médicament soit administré seul; le plus souvent, il est associé à d'autres substances, d'action analogue ou opposée, et qui ont pour effet soit d'en renforcer, soit d'en contrarier l'action pharmacologique. Selon que deux médicaments voient leurs actions respectives potentialisées ou limitées, on parle de synergie ou d'antagonisme.

La **synergie** conduit à des applications pratiques très intéressantes, à tel point que la plupart des thérapeutiques actuelles sont des *thérapeutiques associées*. L'effet global est supérieur à la simple somme des effets particuliers de chacun des remèdes associés, ce qui permet notamment d'en réduire les doses.

L'**action antagoniste** que certains médicaments exercent à l'égard d'autres est mise à profit pour supprimer des effets secondaires indésirables, sans amoindrir l'action pharmacologique principale. Par exemple, l'éphédrine, médication utilisée dans le traitement de l'asthme, provoque certains effets secondaires tels qu'excitation psychique et insomnie, qui peuvent être combattus par l'association de barbituriques.

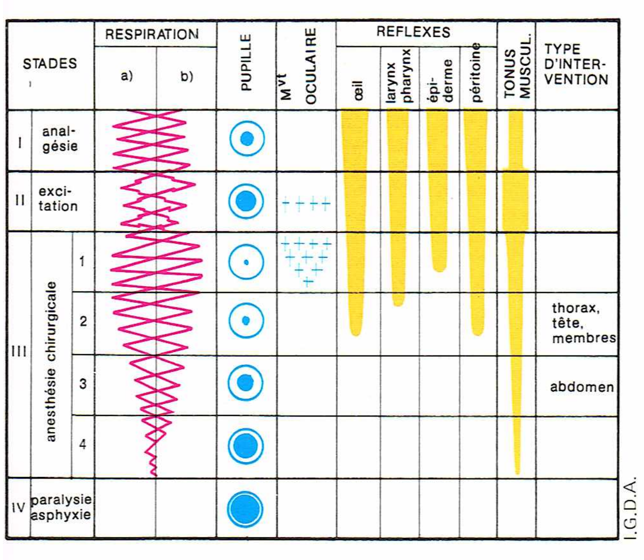
L'antagonisme est *indirect* ou *physiologique* lorsque les deux médicaments ont une action différente : par exemple, le chloral, médication hypnotique qui entraîne secondairement une hypotension par son action sur les centres vaso-moteurs bulbaires et spinaux, est antagonisé par l'adrénaline, qui provoque une vaso-constriction périphérique et rétablit ainsi la valeur normale de la pression sanguine.

L'antagonisme *direct* ou *compétitif* s'observe lorsque deux médicaments agissent sur le même mécanisme par des actions différentes : par exemple, l'histamine provoque la contraction des muscles lisses, tandis que les antihistaminiques inhibent cette action en agissant sur les mêmes structures. Un exemple classique nous est fourni par l'effet tétanisant de la strychnine, dû à l'excitation des synapses médullaires, effet qui peut être neutralisé par l'administration de curare, qui agit en aval, c'est-à-dire en paralysant les plaques motrices musculaires. On comprend facilement que l'antagonisme inverse n'est pas possible.

L'antagonisme médicamenteux est largement exploité dans le traitement des intoxications (voir *Toxicologie*). Cette forme particulière d'antagonisme est appelée *antidotisme;* celui-ci s'exerce généralement par des actions chimiques directes sur le toxique lui-même. Par exemple, l'intoxication due à de nombreux alcaloïdes peut être combattue en précipitant ceux-ci dans le tube digestif par le tanin.

Pharmacologie spéciale

Nous allons décrire les principaux médicaments en les classant en *familles pharmacologiques*, qui rassemblent les substances possédant une action de base de même nature. Nous nous attacherons surtout aux propriétés pharmacologiques des différents produits et à leur emploi thérapeutique ; nous ne ferons, à l'occasion, que de brèves allusions aux méthodes de préparation; le mécanisme d'action ne sera que sommairement envisagé.



◀ ***Graphique des effets de l'anesthésie sur l'organisme (dans la colonne « respiration », a = diaphragmatique; b = intercostale).***

Au sein d'une même famille, on sera amené à établir des sous-groupes, en fonction des analogies de structure existant entre les produits qui en font partie.

Les médicaments peuvent être d'*origine naturelle, synthétique* et *semi-synthétique*.

Un exemple de médicament d'origine naturelle nous est offert par la digitaline, glucoside cardiotonique isolé des feuilles de la digitale pourpre.

Les médicaments synthétiques sont préparés par combinaison chimique des molécules simples fournies par l'industrie; citons par exemple les barbituriques. Certains de ces médicaments existent aussi dans la nature, mais on préfère la synthèse industrielle, soit parce qu'elle est moins coûteuse, soit parce qu'elle permet d'obtenir des produits plus purs.

Les médicaments semi-synthétiques, enfin, sont obtenus au moyen d'opérations chimiques effectuées sur des substances naturelles. L'ampicilline, par exemple, est une pénicilline hémisynthétique préparée à partir de pénicilline naturelle.

Presque toutes les drogues naturelles sont d'origine végétale (alcaloïdes, glucosides), mais il en existe aussi de très importantes d'origine animale, notamment des hormones comme l'insuline.

Dépresseurs du système nerveux

Beaucoup d'intoxications, qu'elles soient mortelles ou non, entraînent une profonde dépression du système nerveux. Mais cette action est souvent recherchée dans un but thérapeutique, ce qui a conduit à la mise au point d'un grand nombre de médicaments agissant comme dépresseurs du système nerveux central. Ceux-ci doivent posséder trois caractéristiques : leur action doit être primitive, proportionnelle à la dose, et réversible.

Ces médicaments peuvent agir sur l'ensemble du système nerveux central ou bien uniquement sur certains centres. Dans le premier cas on parle de *narcotiques* (que l'on subdivise en *sédatifs,* s'ils ont simplement pour effet d'apaiser ou de modérer l'activité fonctionnelle exagérée d'un organe, en *hypnotiques,* s'ils provoquent un sommeil semblable au sommeil physiologique, en *anesthésiques,* s'ils induisent un sommeil beaucoup plus profond, s'accompagnant de la perte complète des réflexes, de l'abolition de la douleur et de la conscience) ; dans le deuxième cas, on parle de *dépresseurs sélectifs,* comme le sont, par exemple, les analgésiques, les antiépileptiques, etc.

Les anesthésiques généraux

Avec les progrès de la chirurgie, on a recherché de plus en plus activement des médicaments susceptibles de permettre au chirurgien d'intervenir sur un patient en état de relaxation totale et d'éviter à celui-ci les douleurs très violentes de l'intervention. Le premier produit utilisé fut le protoxyde d'azote, décrit dès 1799 par H. Davy, qui l'avait appelé *gaz hilarant;* puis, au cours de la décade 1840-50, on eut recours à l'éther éthylique et au chloroforme, auxquels firent suite les autres narcotiques volatils, jusqu'à l'adoption des nouveaux médicaments dérivés des barbituriques (Pentothal, etc.).

Un grand nombre d'anesthésiques généraux employés aujourd'hui sont administrés par voie veineuse, dissous dans l'eau, et présentent par rapport aux anesthésiques volatils de nombreux avantages.

Théories relatives à l'anesthésie

Des études très nombreuses et très approfondies ont été consacrées au mécanisme d'action pharmacologique des anesthésiques.

La première théorie relative à l'anesthésie se fondait sur la solubilité préférentielle des narcotiques dans les lipides, dont le système nerveux central est très riche; mais elle se révéla inexacte, car s'il est vrai que beaucoup de narcotiques sont solubles dans les lipides, tous ne le sont pas; par ailleurs, un grand nombre de substances liposolubles (par exemple le camphre) ne possèdent pas de propriétés narcotiques.

La constatation qu'il existe un rapport entre l'aptitude d'une substance à abaisser la tension superficielle et son pouvoir anesthésique a conduit à l'élaboration de la *théorie de Traube,* qui établit une relation entre l'effet anesthésique et la tensio-activité. Mais on peut objecter que tous les tensio-actifs ne sont pas narcotiques et *vice versa*.

On a pensé aussi à une action de coagulation réversible des colloïdes des cellules des ganglions nerveux, mais la floculation est un processus irréversible; en outre, tous les narcotiques ne possèdent pas une action coagulante.

Des théories plus récentes trouvent leurs fondements dans l'observation de Warburg, selon laquelle les anesthésiques généraux provoquent une diminution de la consommation d'oxygène par le système nerveux central. Cette observation peut être interprétée de deux manières différentes : le médicament intervient au niveau de l'oxydation des substrats; le médicament déprime directement l'activité des cellules et détermine ainsi un abaissement des besoins d'énergie, donc une économie d'oxygène. Quastel a confirmé la première hypothèse, Mac Ilvain la seconde. On penche actuellement pour l'interprétation de Mac Ilvain et on admet que le médicament agit en déprimant l'activité de la cellule nerveuse. Ce n'est que pour des doses beaucoup plus élevées que celles qu'on utilise normalement qu'il y aurait aussi une action directe du médicament sur les systèmes d'oxydation des substrats, conformément à ce qu'affirme Quastel.

Principaux anesthésiques généraux

L'anesthésie générale passe par trois stades; au cours de la période d'induction, on observe différentes manifestations d'excitation, comme une augmentation du tonus musculaire, une tachypnée et parfois même des convulsions. Cette phase, qui peut être dangereuse, est écourtée ou supprimée par l'administration de sédatifs *(préanesthésiques)* comme la morphine ou d'autres produits semblables, de tranquillisants ou d'anesthésiques de base (Évipan, thiobarbituriques), utilisés comme inducteurs de l'anesthésie. On parvient enfin à la perte des réflexes et parfois aussi à la relaxation musculaire, que l'on peut accentuer en utilisant des curarisants; le malade est alors prêt pour l'intervention. Si l'on administre des doses trop élevées d'anesthésique, on provoque une dépression profonde de toutes les fonctions nerveuses, suivie de l'arrêt de la respiration, puis de l'arrêt cardiaque; pour éviter la mort du patient, il faut recourir à la respiration artificielle, au massage cardiaque et éventuellement à des excitants bulbaires.

Un anesthésique général devrait posséder les propriétés suivantes : induction rapide du sommeil; absence de la phase initiale d'excitation; faible influence sur le bulbe, dont la dépression provoque la paralysie respiratoire; absence d'effets secondaires immédiats ou à distance; possibilité d'un réveil rapide; élimination rapide et complète; absence d'inflammabilité et d'explosibilité. Aucune substance ne présente toutes ces propriétés, mais chaque médicament offre ses caractéristiques propres, en fonction desquelles l'anesthésiste choisit le produit le plus adapté au cas clinique. Nous allons donner ci-après la description de quelques anesthésiques généraux.

Éther éthylique, $CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$; point d'ébullition 35 °C. L'éther éthylique provoque, par inhalation, une anesthésie profonde, avec une concentration de 3,5 à 4,5 % dans l'air alvéolaire et de 135 à 160 mg/l dans le sang. Une concentration

d'environ 190 mg entraîne l'arrêt respiratoire. Il doit être utilisé pur ; du fait d'une certaine tendance à s'altérer (formation d'un peroxyde explosif) on doit le conserver à l'abri de la lumière, dans des récipients fermés. Il est contre-indiqué chez les patients souffrant de maladies pulmonaires chroniques, car il irrite les muqueuses respiratoires en provoquant une hypersécrétion glandulaire, qui est souvent cause de complications broncho-pulmonaires.

Chloroforme, $CHCl_3$; point d'ébullition 60 °C. Comme l'éther et pour des raisons comparables (transformation en phosgène, qui est très toxique), il doit être conservé dans un récipient fermé et à l'abri de la lumière. La concentration nécessaire dans l'air inhalé pour obtenir une anesthésie profonde est de 0,2 à 1,5 % ; une concentration de 2 % entraîne l'arrêt respiratoire (les concentrations sanguines correspondantes sont de 10-20 mg/l à 25 mg/l). Le chloroforme est plus toxique mais beaucoup plus actif que l'éther, sur lequel il présente aussi l'avantage de comporter une période d'induction beaucoup plus courte. Il irrite davantage les muqueuses, mais le danger de complications pulmonaires est beaucoup plus réduit en raison des doses plus faibles auxquelles il est employé. Il est absolument contre-indiqué chez les patients présentant des affections hépatiques, car il est toxique pour le foie. S'il est administré pendant plus de 45 à 60 minutes, il peut provoquer un état de prostration susceptible de se prolonger plusieurs jours après le réveil. Pour toutes ces raisons, et bien qu'il soit supérieur à l'éther, le chloroforme n'est plus employé.

Trichloréthylène, $ClCH = CCl_2$. Il est habituellement employé avec le protoxyde d'azote, en raison de sa propriété d'induire une anesthésie rapide.

Éther vinylique, $CH_2 = CH{-}O{-}CH = CH_2$. Il est beaucoup plus efficace et plus rapide que l'éther éthylique, mais aussi beaucoup plus toxique (contre-indiqué chez les patients présentant une insuffisance rénale ou hépatique) ; par conséquent, on l'emploie pour des anesthésies de courte durée, mais néanmoins profondes.

Éthylène, $CH_2 = CH_2$; gazeux. D'effet très rapide (5 ou 6 inhalations suffisent pour entraîner la perte de conscience), il ne provoque pas une anesthésie aussi profonde que celle de l'éther éthylique ou du chloroforme, mais plus profonde que celle du protoxyde d'azote. Sa toxicité est très faible. On l'emploie en obstétrique, mélangé à l'air dans une proportion de 10-20 %. Le réveil est rapide et les effets secondaires (nausées, vomissements) sont plus modérés qu'avec l'éther et le chloroforme. Il est peu utilisé en chirurgie thoracique et abdominale en raison de son action anesthésique incomplète.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Cyclopropane, $CH_2{-}CH_2$; gazeux. Un mélange d'air et de cyclopropane à 20-30 % permet d'obtenir une concentration sanguine de 15-17 % de produit, avec un effet anesthésique dont la vitesse d'installation est intermédiaire entre celle de l'éther et celle de l'éthylène ; au taux de 3-5 %, le cyclopropane possède une action simplement analgésique. Le réveil est assez rapide. Le produit ne présente pas de toxicité pour le foie ni d'action irritante pour les muqueuses ; en revanche, un spasme de la glotte et des troubles postopératoires sont fréquemment à redouter, surtout à la suite d'interventions de longue durée. Le cyclopropane est employé surtout en chirurgie thoracique, rénale et hépatique.

Protoxyde d'azote (gaz hilarant), N_2O ; gazeux. Un temps d'induction très court et l'absence totale de toxicité sont les principales qualités de ce produit. Pour que l'effet anesthésique soit satisfaisant, il faut administrer le protoxyde d'azote sous pression, en mélange avec l'oxygène. Il ne procure pas un bon relâchement musculaire.

Thiobarbituriques. Le *Pentothal,* le *Kemithal* et le *Surital* sont les dérivés les plus importants de l'acide thiobarbiturique (provenant de la combinaison de la thio-urée et de l'acide malonique). L'anesthésie est très rapide et profonde (la perte de connaissance survient en quelques secondes). On utilise ces produits sous forme de solutions à 2-5 %, à des doses de 2 à 5 cm^3, injectées par voie intraveineuse en environ 15 secondes. Par rapport à l'anesthésie gazeuse, l'anesthésie intraveineuse présente des avantages indiscutables : elle est moins agressive, moins irritante pour les muqueuses et beaucoup plus agréable pour le patient ; en outre, on évite les complications pulmonaires. Les inconvénients sont une relaxation musculaire incomplète (ce qui conduit à les associer à d'autres narcotiques à faibles doses ou à des curarisants) et une certaine action dépressive sur la respiration. Leur action est de très courte durée, mais l'administration de nouvelles doses procure une anesthésie plus durable. Le facteur principal qui limite l'emploi des anesthésiques par voie intraveineuse est lié à la vitesse d'élimination du médicament. Avec ces substances, l'anesthésiste n'est pas en mesure d'interrompre rapidement l'anesthésie, ce qu'il peut faire en revanche avec les anesthésiques gazeux administrés par voie pulmonaire.

Hypnotiques et narcotiques

Les hypnotiques et les narcotiques sont eux aussi des dépresseurs du système nerveux central. Le sommeil obtenu avec les hypnotiques diffère du sommeil provoqué par les anesthésiques uniquement par sa profondeur, comme le prouve le fait que plusieurs substances possèdent une action anesthésique à faible dose et une action hypnotique à dose élevée.

L'usage prolongé entraîne, pour un certain nombre d'hypnotiques, le phénomène de l'accoutumance toxicomaniaque.

Pour être utilement employé en thérapeutique, un hypnotique doit répondre à plusieurs critères : ne pas provoquer un état d'excitation initiale, ne pas entraîner un mauvais réveil, posséder une grande souplesse de posologie, ne pas entraîner d'accoutumance.

Un exemple d'hypnotiques utilisés aujourd'hui est constitué par les barbituriques.

Barbituriques. Ils dérivent tous de l'*acide barbiturique* et de l'*acide thiobarbiturique.* Ces « acides » sont obtenus par condensation de l'urée (ou thio-urée) et de l'acide malonique (ou de ses dérivés, pour les médicaments dont nous parlerons bientôt). Ils furent découverts au début du XXe siècle à l'occasion de travaux portant sur les propriétés du paraldéhyde.

Les barbituriques constituent aujourd'hui des hypnotiques très répandus et efficaces, à tel point que leur emploi s'est dangereusement développé ; en effet, ils peuvent donner lieu à des intoxications chroniques et à des phénomènes d'accoutumance.

Nous laisserons de côté les dérivés de l'acide thiobarbiturique, qui, en raison de leur action très rapide, suivie d'une élimination presque aussi rapide, ne sont utilisés qu'en anesthésiologie, pour nous occuper des médicaments dérivés de l'acide barbiturique, employés soit comme hypnotiques soit comme antiépileptiques.

L'acide barbiturique ne possède par lui-même aucune action hypnotique : cette action apparaît seulement lorsque les deux atomes d'hydrogène liés au carbone de l'unique radical méthylène (carbone n° 5) sont remplacés par des groupements organiques de type alcoyle ou aryle ; l'effet hypnotique augmente avec la longueur de la chaîne des substituants jusqu'à six atomes de carbone ; au-delà, des effets convulsivants apparaissent. La présence de substituants contenant des groupements non saturés renforce l'effet hypnotique et augmente la toxicité ; en substituant un des groupements alcoyle par un groupement phényle, on obtient des médicaments anticonvulsivants, mais la substitution du deuxième groupe fait disparaître l'effet hypnotique et augmente considérablement la toxicité. Tous ces produits procurent un sommeil de type physiologique, comme le démontrent aussi les tracés électro-encéphalographiques.

Les barbituriques se divisent en quatre groupes :

— les *barbituriques à action lente* (par exemple le Véronal) sont métabolisés très lentement et sont éliminés essentiellement par voie urinaire. Ils possèdent une action prolongée et procurent un sommeil long et régulier. Le réveil est suivi d'une période de somnolence. L'effet hypnotique se manifeste au bout d'une heure environ ;

— les *barbituriques à action de durée moyenne* (par exemple le Nembutal) sont eux aussi caractérisés par une période d'induction d'une ou deux heures, suivie d'un sommeil de huit-dix heures et d'une période de somnolence, après le réveil, de plus courte durée. Ils sont partiellement métabolisés par le foie. Ces deux types de produits sont administrés par voie orale ou intramusculaire ;

— les *barbituriques à action rapide* (par exemple l'Évipan) sont administrés par voie intramusculaire ou intraveineuse ; la période d'induction est courte et le som-

meil dure de quatre à six heures. Les composés appartenant à cette catégorie subissent rapidement, au niveau du foie, une destruction du noyau alicyclique, ce qui explique la courte durée de leur action ;

— les *barbituriques à action ultra-rapide* ont déjà été étudiés.

Les barbituriques élèveraient le seuil d'excitabilité, probablement au niveau des synapses. Ils agissent sur le système nerveux central dans son ensemble, et plus spécialement sur le cortex cérébral et la formation réticulée du mésencéphale, régions impliquées dans le mécanisme du sommeil physiologique.

Autres hypnotiques. Un certain intérêt s'attache encore au chloral hydraté, mais le paraldéhyde est pratiquement abandonné.

On peut signaler l'*uréthanne*, les *éthylsulfones*, les dicétopipéridines, et le 3-méthyl-pentynol moins actif que les barbituriques, peu toxique, mais comportant cependant quelques effets secondaires.

Anticonvulsivants

Les anticonvulsivants sont utilisés principalement dans le traitement de l'épilepsie (dans l'épilepsie, l'électroencéphalogramme du malade montre une série de rythmes anormaux) et de la maladie de Parkinson.

Les *antiépileptiques* dépriment les fonctions motrices sans déprimer l'appareil sensoriel, comme le font les anesthésiques et les hypnotiques. Dans ce domaine, les curarisants constituent un appoint utile.

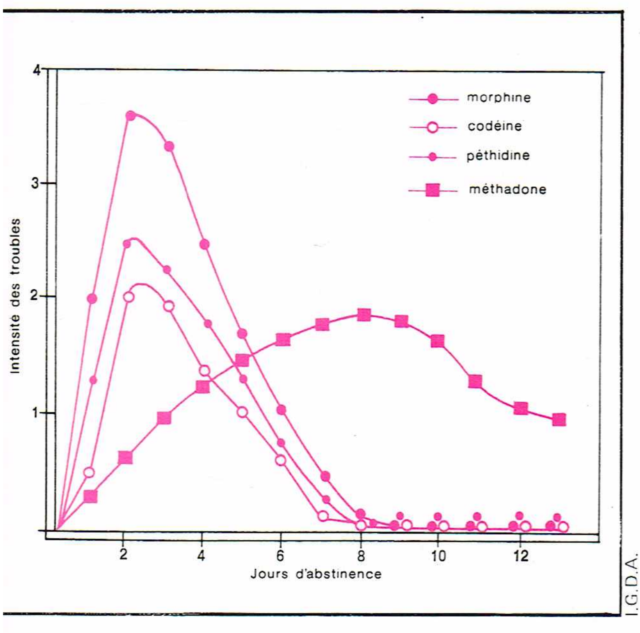
Il semble que les *antiparkinsoniens* abaissent l'excitabilité du cortex cérébral de manière à le rendre insensible aux rythmes anormaux.

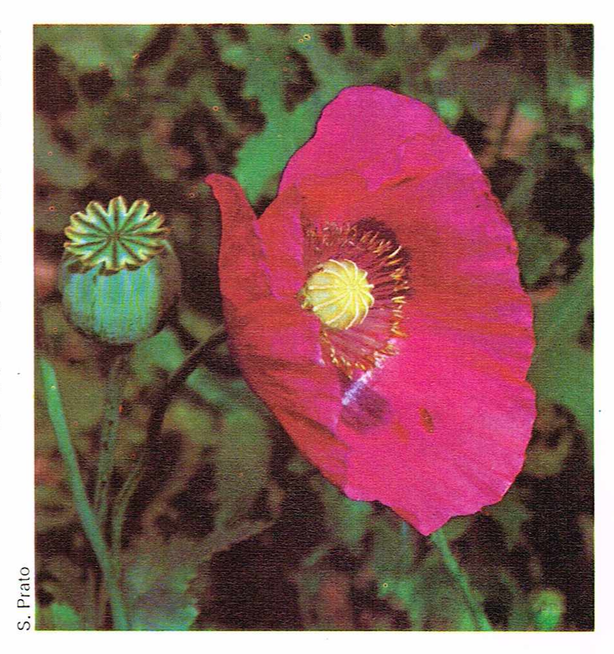
Comme exemples d'antiépileptiques, on peut citer les dérivés barbituriques (*ex.* l'acide N-méthyl-5,5-diéthylbarbiturique) ou des corps semblables (par exemple le 5-phényl-5-éthylène-hydropyrimidine-4,6-dione), les dérivés hydantoïniques (par exemple la diphénylhydantoïne) et les dérivés oxazoliniques (par exemple le 3,5,5-triméthyloxazolidine-2,4 dione). La comparaison des formules de ces composés montre des structures assez semblables.

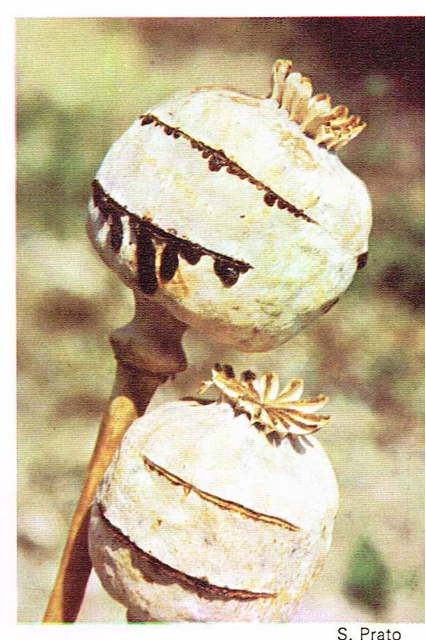
Parmi les antiparkinsoniens, citons la *prophénamine*, et surtout la dihydroxyphénylalanine (DOPA).

Analgésiques

De nombreux états pathologiques s'accompagnent de manifestations douloureuses, que le médecin s'emploie à soulager. Indépendamment de toute considération sur l'utilité de la douleur, celle-ci engendre des phénomènes secondaires qui contribuent à aggraver l'état du patient et qui font obstacle à un traitement efficace. D'où l'utilité des analgésiques. Mais il convient de préciser que ces produits doivent être pris sous stricte surveillance médicale, du fait qu'ils comportent des risques d'intoxication et d'accoutumance non négligeables.







▲ ***La fleur (à gauche) et la capsule (à droite)* de Papaver somniferum *; on remarquera sur la capsule les incisions à travers lesquelles exsude le latex.***

Nous classerons les analgésiques en groupes en nous basant sur leur origine ou sur l'existence de certaines caractéristiques communes.

Alcaloïdes de l'opium. L'emploi du latex que l'on fait exsuder des capsules vertes de *Papaver somniferum* est connu depuis des millénaires ; il a été décrit par Galien et bien d'autres, et l'on peut dire que l'opium a, de tous temps, procuré à l'humanité de grands bienfaits, en dépit du rôle néfaste qu'il a joué dans la diffusion des toxicomanies. L'opium contient une vingtaine d'alcaloïdes, dont un grand nombre exercent une action dépressive sur le système nerveux central ; les seuls alcaloïdes qui connaissent un large emploi sont la morphine et la codéine.

La *morphine* est probablement le plus important.

L'effet principal de la morphine est une action analgésique sur n'importe quel type de douleur, avec une élévation du seuil de perception de la douleur et des effets narcotiques secondaires. La morphine ne possède pas d'autres effets secondaires sur le système nerveux, sauf une stimulation discrète de certaines formations nerveuses, variables d'une espèce à l'autre ; ainsi, chez la souris blanche, on observe l'érection de la queue, réaction qui est d'ailleurs utilisée comme test d'identification (phénomène de Straube).

La morphine provoque d'autres effets secondaires de vomissements et de transpiration intense et au niveau de la respiration et de l'activité du tube digestif (constipation).

Elle entraîne rapidement des phénomènes d'accoutumance, ce qui oblige à augmenter progressivement les doses thérapeutiques et risque d'amener à un état de dépendance complète tant psychique que physique.

La morphine est administrée sous forme de chlorhydrate, par voie intramusculaire (de 5 à 20 mg jusqu'à cinq fois par jour), ou par voie orale à raison de 20 à 50 mg en doses filées, sous forme de préparation galénique *(Laudanum)* ; elle est éliminée par les urines (deux tiers environ en 24 heures) telle quelle, et, par la bile, combinée à l'acide glycuronique.

La *codéine* est surtout employée pour calmer la toux : elle agit électivement sur les centres nerveux correspondants (doses de 15-20 mg, uniquement par voie orale) ; la codéine est préparée par méthylation de la morphine.

Signalons également la *codéthyline* et la *morpholinoéthylmorphine*, antitussifs d'usage courant.

Alcaloïdes morphinomimétiques. L'*héroïne* (diacétyl-morphine) est obtenue par acétylation de la morphine. Elle est beaucoup plus active que la morphine, mais également beaucoup plus toxique, et son emploi est interdit actuellement.

L'*apomorphine*, obtenue en traitant la morphine par l'acide sulfurique, est employée comme émétique.

La *nalorphine* possède une action antagoniste vis-à-vis de la morphine. Le remplacement du radical méthyle de

◀ ***Diagramme comparatif de l'intensité des différents troubles consécutifs au sevrage des morphinomanes en fonction de la durée de l'abstinence : 1, légers ; 2, modérés ; 3, marqués ; 4, graves (d'après Vogel, Isbell et Chapman).***

la morphine par le radical allyle $—CH_2—CH=CH_2$ entraîne la perte des propriétés analgésiques et narcotiques. Mais la nalorphine supprime pratiquement les effets de la morphine, et est employée dans le traitement des intoxications aiguës par la morphine.

Analgésiques de synthèse. Le *lévorfanol (3-hydroxyméthylmorphinane)* est environ cinq fois plus actif que la morphine, dont il possède aussi les effets secondaires. Sa structure est semblable à celle des alcaloïdes du type de la morphine, mais le noyau contenant l'oxygène fait défaut.

La *péthidine* est beaucoup moins active que la morphine.

Le *méthadone* de structure semblable à celle de la substance précédente est utilisé dans le traitement de la morphinomanie.

Analgésiques antipyrétiques. De nombreuses substances sont douées d'une action analgésique et antipyrétique. Ces composés possèdent souvent une action antirhumatismale, antigoutteuse et anti-inflammatoire. Ces actions sont amplement exploitées dans toutes les manifestations rhumatismales.

Font partie de ce groupe :

1 - les *dérivés de l'acide salicylique :* le salicylate de sodium, le salicylate de méthyle, l'acide acétylsalicylique connu sous le nom d'Aspirine ;

2 - les *dérivés de l'acétanilide,* comme l'*acétyl-paraphénétidine* ou *phénacétine,* sont plus toxiques que les médicaments de la classe précédente ; le *paracétamol* s'en rapproche ;

3 - les *dérivés de la pyrazolone,* comme l'*Antipyrine* et le *Pyramidon* (aminophénazone) ;

4 - l'*acide phénylquinolinecarbonique* ou *Atofan* utilisé comme antigoutteux.

Anesthésiques locaux

Un grand nombre d'agents physiques et chimiques (le froid, le courant électrique, certaines substances phénoliques, etc.) bloquent la transmission de l'influx dans les fibres nerveuses. Dans un premier temps, les anesthésiques locaux bloquent la conduction des stimuli douloureux, puis suppriment toute forme de sensibilité ; selon le produit et le mode d'administration, le blocage se produit au niveau des terminaisons neuronales, des synapses ganglionnaires et des jonctions myoneurales des muscles squelettiques.

Les anesthésiques locaux furent introduits en thérapeutique vers 1880 avec la **cocaïne ;** différents produits de synthèse s'ajoutèrent rapidement à cet alcaloïde. On les utilise en applications superficielles sur les muqueuses *(anesthésie de surface),* ou bien en injections locales *(anesthésie par infiltrations),* ou bien encore par application directe sur les nerfs *(anesthésie tronculaire)* ou au niveau du point d'émergence du nerf rachidien intéressé *(rachianesthésie).*

En raison de l'action vasodilatatrice que possèdent presque tous les anesthésiques locaux, à l'exception de la cocaïne, on associe généralement à ces substances des vasoconstricteurs, tels que l'adrénaline, pour en retarder la diffusion.

La cocaïne exerce en outre une action nette sur le système nerveux central et provoque une excitation psychomotrice assez intense, qui s'accompagne d'une sensation d'euphorie, suivie d'un état de dépression.

L'accoutumance consécutive à l'emploi prolongé de la cocaïne conduit à l'augmentation progressive des doses et crée un état de dépendance, aboutissant rapidement à une véritable déchéance mentale et physique, avec les conséquences familiales et sociales que l'on devine. Le sevrage du cocaïnomane est moins difficile que celui du morphinomane, mais doit être pratiqué dans des établissements spécialisés.

La cocaïne n'est utilisée que comme anesthésique de contact, en application sur les muqueuses, surtout sur les muqueuses oculaires (collyres).

La **novocaïne,** ou **procaïne,** est plus employée : elle possède des propriétés anesthésiques tout à fait remarquables, sans entraîner l'accoutumance. Il existe toutefois des cas (un sur cinq mille environ) où l'injection du médicament est suivie d'un collapsus cardiovasculaire brutal. La novocaïne est peu active comme anesthésique de contact et, par conséquent, est utilisée en injections locales ou spinales. Pour les anesthésies locales, on emploie des solutions à 2 %, tandis que pour les anesthésies spinales, on injecte des doses de 80-160 mg de produit.

La **xylocaïne,** ou **lidocaïne,** est beaucoup plus efficace, mais un peu plus toxique que la novocaïne ; la **percaïne** est encore plus efficace, mais plus toxique.

Citons encore le **chlorure d'éthyle,** corps qui possède un point d'ébullition très bas (12 °C) et qui, vaporisé sur l'épiderme, s'évapore très rapidement et provoque ainsi un refroidissement intense, entraînant une analgésie passagère et peu profonde.

Tranquillisants

Les tranquillisants ou neuroplégiques sont des dépresseurs du système nerveux. A la différence des hypnotiques, ils ne provoquent pas le sommeil. L'effet de ces produits peut se définir comme un effet d'apaisement s'accompagnant d'une euphorie modérée, exempte de tout phénomène hallucinatoire.

La **réserpine,** alcaloïde naturel extrait des racines de *Rauwolfia serpentina,* a trouvé un large emploi dans le traitement de nombreuses psychoses, dont la schizophrénie, et aussi dans celui de l'hypertension artérielle.

La **chlorpromazine** dérive des phénothiazines, important groupe de substances qui trouvent des applications dans de nombreux domaines thérapeutiques. C'est le plus employé des neuroplégiques en raison des nombreux effets secondaires utiles dont il est doué : action antipyrétique, hypnotique, antiémétique et antihistaminique ; la chlorpromazine est un puissant sédatif qui ne déprime pas les fonctions sensorielles et la conscience. On l'administre par voie orale (de 25 à plus de 200 mg par jour) ; elle est lentement métabolisée par le foie. On l'emploie surtout en psychiatrie dans le traitement de la schizophrénie et des névroses, ainsi que dans les manifestations psychiatriques de l'alcoolisme chronique.

Les **dérivés carbamiques** ou **méprobamates** sont essentiellement utilisés dans le traitement des états anxieux d'intensité modérée.

On utilise surtout le *méthylpropylpropanedioldicarbamate* qui possède une action sédative et provoque aussi une remarquable relaxation musculaire ; la dose quotidienne peut atteindre 1,5-2 g. Administrés eux aussi par voie orale, ces neuroplégiques sont lentement métabolisés (ils sont généralement éliminés en combinaison avec l'acide glycuronique). De nombreux autres tranquillisants, qui ne seront pas cités ici, ont vu le jour ces dernières années.

Il faut dénoncer vigoureusement l'abus très répandu des tranquillisants, pris trop souvent sans contrôle médical.

Stimulants du système nerveux central

Presque toutes les substances qui stimulent le système nerveux central sont douées d'effets secondaires indésirables, tant sur le système nerveux (la phase d'excitation est souvent suivie d'une phase de dépression profonde) que sur d'autres appareils ou organes. Tous les médicaments qui exercent une action de stimulation sont désignés sous le nom générique d'*analeptiques* (analeptiques respiratoires, cardiaques, etc.). Nous ne décrirons ici que quelques exemples de ces médicaments.

La **strychnine,** poison violent (30 mg de nitrate de strychnine peuvent provoquer la mort), a été longtemps employée en thérapeutique en raison de ses multiples propriétés. Il s'agit d'un alcaloïde naturel extrait des graines de la noix vomique et d'autres plantes semblables ; elle répond à la formule $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

A faible dose (5 mg au maximum deux fois par jour), la strychnine a été employée dans les paralysies périphériques d'origine infectieuse ou rhumatismale ; à des doses encore plus réduites et associée à d'autres substances, elle exerce une action tonique générale et stimule l'appétit. L'intoxication à la strychnine apparaît pour des doses supérieures à 15-20 mg et se manifeste par des convulsions suivies de paralysies ; la mort survient par paralysie des centres respiratoires. L'intoxication par la strychnine est combattue au moyen des barbituriques, associés parfois au curare et au chloral hydraté.

La **picrotoxine** est constituée par un mélange équimoléculaire de picrotoxinine et de picrotine.

A la différence de la strychnine, la picrotoxine n'agit pas sur la moelle mais sur le cerveau ; on l'a employée dans les intoxications dues à des dépresseurs nerveux, comme

les barbituriques, le chloral hydraté, les anesthésiques, etc.

Le **Cardiazol** (pentaméthyltétrazol) agit sur les centres médullaires et est employé comme analeptique respiratoire et cardiaque. En psychiatrie, il est employé pour provoquer des chocs.

La **Coramine** *(diéthylnicotamide),* dont la formule se caractérise par la présence d'un cycle pyridique, est utilisée comme analeptique respiratoire et cardiaque ; elle est administrée par voie orale ou, avec une efficacité nettement supérieure, par voie intraveineuse. La dose est de 250 mg ou plus.

Le **camphre** agit sur tout le système nerveux. Du point de vue chimique, il montre une structure terpénique comportant un groupement cétonique. Aux injections d'huile camphrée, on préfère maintenant l'utilisation de solutions aqueuses injectables de camphosulfonate de sodium.

Caféine et substances semblables.

La *caféine,* la *théobromine* et la *théophylline* sont chimiquement très voisines ; on les trouve respectivement dans les grains de café, de cacao et dans les feuilles de thé. Elles exercent une action stimulante sur le cortex cérébral accompagnée d'une stimulation de l'appareil cardio-vasculaire et d'une augmentation de la diurèse. On les utilise à la dose d'environ 200 mg ou plus.

Amphétamines

Les produits de ce groupe exercent sur les activités mentales une action stimulante très intense, qui se traduit par une plus grande capacité de travail intellectuel, une atténuation de la fatigue, une sensation d'euphorie. On doit déplorer trop fréquemment la prise spontanée d'amphétamines, sans prescription ni contrôle médical, qui aboutit souvent à l'accoutumance toxicomaniaque. Les amphétamines, telles que l'*Ortédrine,* la *Sympamine* ou *Benzédrine,* sont employées pour le traitement des états de grande fatigue nerveuse, des états dépressifs. Dose : 5 à 20 mg (sous forme de phosphate) par voie orale.

Produits actifs sur le système nerveux autonome

Parmi les produits agissant sur le système nerveux autonome (voir chapitre *Système nerveux* dans le volume II de Biologie), on distingue : les *sympathomimétiques* ou *adrénergiques,* qui stimulent les fibres adrénergiques (c'est-à-dire le système sympathique) ; les *parasympathomimétiques* ou *cholinergiques,* qui stimulent les fibres cholinergiques (c'est-à-dire le système parasympathique) ; les *sympatholytiques* ou *adrénolytiques,* qui inhibent les effets de l'adrénaline, c'est-à-dire bloquent le sympathique sans modifier le parasympathique ; les *parasympatholytiques,* qui inhibent le système parasympathique ; les *gangliomimétiques,* qui agissent d'abord comme stimulants puis comme dépresseurs sur les ganglions nerveux (ces produits, dont le représentant principal est la *nicotine,* n'ont pratiquement pas d'application thérapeutique) ; les *ganglioplégiques,* qui exercent une action inhibitrice sur les ganglions, présentent un intérêt thérapeutique considérable.

Sympathomimétiques ou adrénergiques

Ils exercent une action vasoconstrictrice sur les vaisseaux de tout calibre ; en provoquant une rapide et fugace élévation de la pression sanguine, ils accélèrent le débit circulatoire (action directe sur le myocarde) et stimulent directement le cœur ; ils possèdent aussi une action spasmolytique et une action stimulante sur le système nerveux central. Un effet caractéristique des sympathomimétiques est la dilatation pupillaire.

L'**adrénaline** est le plus puissant hypertenseur utilisé ; elle possède aussi une action bronchodilatatrice remarquable. On l'emploie exceptionnellement en cas d'arrêt cardiaque (par exemple au cours de l'anesthésie) en injection intracardiaque. Associée aux anesthésiques locaux, elle en retarde la résorption, à cause de son effet vasoconstricteur. Naturellement, l'adrénaline est contre-indiquée chez les hypertendus et chez les sujets atteints de maladies cardiaques.

La **noradrénaline** a été employée à la place de l'adrénaline comme analeptique circulatoire ; en effet, elle ne possède pas l'activité dangereuse de l'adrénaline sur le myocarde.


Archives I.G.D.A.

▲ ***Rameau feuillu d'un camphrier (Laurus camphora) ; la drogue est obtenue par distillation du bois.***

L'**éphédrine** est un alcaloïde naturel, très proche chimiquement de l'adrénaline, dont elle possède toutes les propriétés pharmacologiques, avec toutefois des effets moins intenses mais plus durables ; elle exerce en outre une action stimulante sur le système nerveux central. Elle est largement employée dans le traitement des sinusites et des affections similaires.

La distinction entre récepteurs adrénergiques α et β a permis de moduler l'action des sympathomimétiques.

Parmi les nombreux médicaments de synthèse employés aujourd'hui en thérapeutique, citons l'**isopropylnoradrénaline**, le **méthylaminoéthanolphénolol** et son homologue le **méthylaminopropylphénolol**, la **naphtylméthylimidazoline (Privine).**

Sympatholytiques ou adrénolytiques ou antiadrénergiques

Leur emploi thérapeutique est assez limité. Il existe des sympatholytiques naturels (alcaloïdes du seigle ergoté) et synthétiques.

La structure chimique de ces médicaments est très variable, mais on trouve dans tous un groupe amine tertiaire ; il s'agit de dérivés de l'*acide lysergique.* La plupart de ces substances exercent aussi une action psychique : le **diéthylamide de l'acide lysergique (L.S.D.)** provoque des troubles psychiques, même à des doses très faibles (1/2 γ) ; il n'est pas employé en thérapeutique.

Les **alcaloïdes du seigle ergoté** trouvent un emploi en obstétrique (ils provoquent la contraction de l'utérus et l'arrêt des hémorragies du *post-partum*). Ces produits sont également employés dans le traitement des migraines.

▼ ***Le seigle ergoté présente des sclérotes volumineux, produits par le champignon (Claviceps purpurea), dans les épis de la céréale.***


Archives I.G.D.A.



Archives I.G.D.A.

▲ *Partie de plante avec fleur et fruit (baie) de la belladone* (Atropa belladonna) *qui renferme de* l'atropine.



Archives I.G.D.A.

▲ *Fleurs de jusquiame* (Hyosciamus niger) *; cette Solanacée renferme de* l'hyosciamine.

Parasympathomimétiques ou cholinergiques

Ce sont des médicaments qui stimulent le système parasympathique ; on peut les classer en substances *cholinomimétiques* (esters de la choline), douées d'une action semblable à celle de l'acétylcholine (appartiennent à cette catégorie les alcaloïdes naturels à action cholinergique) et en *inhibiteurs de la cholinestérase,* qui est l'enzyme qui détruit rapidement l'acétylcholine dans l'organisme.

— Parmi les substances du premier groupe, citons l'**acétylcholine,** qui provoque une hypotension intense et fugace ; elle n'est pas utilisée en thérapeutique, mais on recourt à quelques-uns de ses dérivés, comme l'**acétyl-β-méthylcholine** et la **carbaminoylcholine.** Ces substances sont administrées par voie intramusculaire (dose de 5 à 200 mg), en vue d'obtenir une vasodilatation rapide et une chute importante de la pression artérielle.

Les alcaloïdes naturels à action cholinergique agissent sur les jonctions post-ganglionnaires cholinergiques en provoquant une action de type muscarinique ; citons la **pilocarpine** et la **muscarine,** l'une et l'autre sans intérêt thérapeutique.

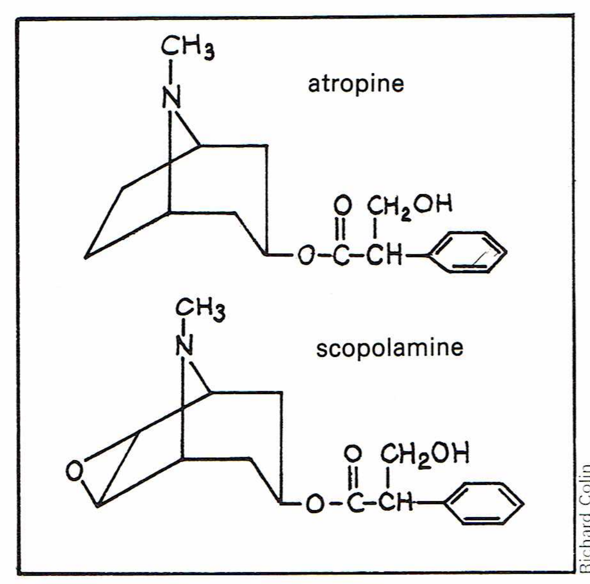
— En revanche, les anticholinestérasiques connaissent des emplois thérapeutiques importants. Rappelons l'**ésérine** et la **néostygmine ;** la première est une substance naturelle employée depuis longtemps, la seconde un produit de synthèse. On les emploie comme myotiques sous forme de collyres (traitement du glaucome) et dans les atonies gastro-intestinales.

Ces médicaments inhibent l'enzyme de manière réversible. En revanche, il existe des substances qui inactivent de manière irréversible la cholinestérase : il s'agit de dérivés organophosphorés ; parmi ces derniers, le **di-isopropylfluorophosphate** est employé, à très faible dose, dans le traitement du glaucome.

Parasympatholytiques ou cholinolytiques

Ces médicaments bloquent les récepteurs des terminaisons nerveuses cholinergiques. Leur action s'oppose donc à celle de l'acétylcholine et des médicaments acétylcholinomimétiques.

A ce groupe des alcaloïdes naturels employés depuis longtemps en thérapeutique appartiennent l'**atropine,** l'**hyoscyamine** et la **scopolamine.** Ces substances dérivent de l'*acide tropique* et possèdent des formules très voisines. Elles possèdent une action antagoniste (et réversible) à l'égard des médicaments parasympathomimétiques.



▶ *Formules de deux alcaloïdes naturels :* l'atropine *et la* scopolamine, *médicaments parasympatholytiques.*

L'atropine stimule le système nerveux central, mais elle n'est pas employée en thérapeutique dans ce sens, tandis que la scopolamine est un sédatif, utilisé notamment comme pré-anesthésique ; on l'emploie également dans certaines formes de psychose et dans le *delirium tremens.* L'atropine est employée pour l'examen du fond d'œil.

Un grand nombre de produits de synthèse présentant une structure et une action semblables à celles des alcaloïdes naturels ont été récemment mis au point.

Ganglioplégiques

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces substances agissent en bloquant la transmission de l'influx nerveux au niveau de tous les ganglions de tout le système nerveux autonome.

Parmi les ganglioplégiques, on compte de nombreuses bases ammonium quaternaire ; on les emploie dans le traitement de l'hypertension : par leur action vasodilatatrice, elles provoquent une diminution de la résistance vasculaire périphérique. Mais ces substances ralentissent l'activité du tube digestif et des voies urinaires. On les administre par voie orale (à des doses pouvant atteindre 1 g), par voie intramusculaire ou intraveineuse à la dose de 25-100 mg, dans le traitement de l'hypertension, des affections vasculaires périphériques (athérosclérose) et dans certains types d'ulcères. Citons le **bromure** (ou **chlorure**) de **tétraéthylammonium** $[N(CH_2{-}CH_3)_4]^+ Br^-$, aujourd'hui peu employé et remplacé par le **pentaméthonium** ($n = 5$) et l'**hexaméthonium** ($n = 6$) :

$$[(CH_3)_3N{-}(CH_2)_n{-}N(CH_3)_3]^{2+}, 2Br^-$$

et par d'autres médicaments, comme le **camphosulfonate de trimétaphan** (ou **Arfonad**), corps qui n'est toutefois pas constitué d'une base ammonium quaternaire, mais d'un sel sulfonium.

Curarisants

Les curarisants empêchent la transmission de l'influx nerveux au muscle strié au niveau des jonctions myoneurales. La réponse musculaire par stimulation du nerf disparaît, mais elle subsiste par stimulation directe du muscle.

Les curarisants, à forte dose, provoquent une intoxication rapide s'accompagnant de paralysies des muscles (dans l'ordre : paralysie des muscles de l'œil, puis de ceux de la face, de la tête, des membres, de l'abdomen, du thorax et du diaphragme ; la mort survient alors par paralysie respiratoire, mais on peut la conjurer en prolongeant la respiration artificielle jusqu'à la disparition de la paralysie, qui est réversible) ; à faible dose les curarisants sont employés en thérapeutique comme myorelaxants. On les utilise comme adjuvants de l'anesthésie, en vue d'obtenir un relâchement musculaire complet, particulièrement utile dans les interventions au niveau de l'œil, en chirurgie orthopédique et abdominale.

Les curarisants se distinguent en *pachycurares* et *leptocurares ;* le mécanisme d'action de ces deux catégories de substances est différent : les premiers, en effet, agissent comme *compétiteurs de l'acétylcholine,* les seconds *en provoquant la dépolarisation de la plaque nerveuse.* Cela explique que les anticholinestérasiques dépriment l'activité des premiers et renforcent celle des seconds. Chimiquement, presque tous les curarisants, ainsi que de nombreux ganglioplégiques, sont des ammoniums quaternaires ; tous renferment un atome d'azote tertiaire ou quaternaire.

Pachycurares

Appartient à ce groupe la drogue qui a donné son nom à toute la classe, c'est-à-dire le **curare,** extrait aqueux obtenu à partir de plantes (Ménispermacées) et utilisé de très longue date par les Indiens de certaines tribus des forêts de l'Amérique du Sud.

L'extrait renferme un grand nombre de principes actifs, variables en nombre et en composition selon la provenance de la plante et la méthode de préparation ; ce sont des alcaloïdes contenant le plus souvent un atome d'azote quaternaire ; le plus connu en est la **tubocurarine,** que l'on administre par voie parentérale, puisqu'elle est inactive par voie orale. On emploie la **d-tubocurarine** cristallisée, obtenue à partir d'extraits aqueux ; elle agit sélectivement sur les plaques nerveuses des muscles squelettiques. L'action d'une dose thérapeutique se manifeste en quelques minutes seulement (lorsque le produit est administré par voie intraveineuse) et dure environ une demi-heure.

Parmi les pachycurares obtenus par synthèse, citons la **gallamine** et le **benzoquinonium ;** ce dernier, en particulier, semble présenter une action intermédiaire entre celle des pachy- et des leptocurares. Citons encore des dérivés semi-synthétiques de la tubocurarine, comme la **diméthyltubocurarine.**

Leptocurares

Le **décaméthonium** a une composition très semblable à celle des deux ganglioplégiques déjà cités, le penta- et l'hexaméthonium, dont il ne diffère que par la longueur de la chaîne méthylénique, constituée par dix atomes de carbone. Son action est plus rapide et plus intense que celle de la tubocurarine, et emprunte en outre un mécanisme totalement différent. La dose thérapeutique, administrée par voie intraveineuse, est de 1 à 5 mg.

La **succinylcholine** est employée en raison de son effet rapide (survenant deux minutes après l'administration par voie intraveineuse d'une dose d'environ 20 mg) et de très courte durée (il disparaît généralement au bout de trois minutes). Mais ce médicament, dans des cas rares, est responsable de très graves accidents.

Expectorants

On appelle expectorants les médicaments qui, en augmentant la sécrétion des glandes muqueuses des voies respiratoires (trachée, bronches), évitent les désagréments de la toux sèche et renforcent l'efficacité des mécanismes d'expulsion. Ils provoquent une sédation de l'irritation et réduisent la fréquence des quintes de toux. La plupart des spécialités pharmaceutiques possédant ces propriétés renferment aussi des dépresseurs des centres bulbaires de la toux (par exemple, la codéine).

On peut citer le **chlorure d'ammonium,** NH_4Cl (administré à des doses pouvant atteindre 5 g par jour), l'**ipecacuanha,** drogue extraite des racines de *Cephaelis ipecacuanha* et qui entre dans la composition du sirop de Desessartz, encore employé aujourd'hui, la **terpine** et plusieurs composés de synthèse.

Laxatifs

Ce sont les produits dont l'emploi indiscriminé est probablement le plus largement répandu. Ils provoquent à la longue des irritations intestinales. Les laxatifs peuvent être divisés en plusieurs groupes.

Les **dérivés de l'anthraquinone** sont contenus dans des drogues extraites des racines, des feuilles ou des écorces de différentes plantes, parmi lesquelles la *rhubarbe*, le *cascara* et l'*aloès*.

La **phénolphtaléine** et l'**huile de ricin** sont des composés dangereux qui agissent en irritant la muqueuse intestinale et même, dans certains cas, les plexus nerveux du sympathique innervant l'intestin, ce qui a pour effet d'accélérer le péristaltisme.

Les **sels de magnésium** constituent un autre groupe de laxatifs dits *salins*. Le *sulfate hydraté* $MgSO_4.7H_2O$ est appelé aussi *sel anglais;* le *citrate* $Mg_3\ (C_6H_5O_7)_2.H_2O$ entre dans la composition de la *limonade citromagnésienne*.

Les **sels de sodium,** le *sulfate* $Na_2SO_4.10H_2O$ et le *phosphate monoacide* $Na_2HPO_4.7H_2O$, agissent en attirant l'eau dans l'intestin par action osmotique, ce qui a pour effet de fluidifier les matières fécales.

L'**agar-agar,** la **gomme tragacantha,** la **méthylcellulose** et d'autres produits analogues possèdent la propriété de gonfler en présence d'eau. Ils augmentent la masse fécale et l'efficacité du péristaltisme intestinal.

La **vaseline** agit comme un simple lubrifiant.

Citons encore les sels biliaires et de nombreux produits de synthèse.

Désinsectisants et antiparasitaires

L'homme peut devenir l'hôte de différents types de parasites, internes (surtout vers intestinaux) ou externes (puces, punaises, etc.). La distinction entre, d'une part les désinsectisants et les antiparasitaires, et, d'autre part les anti-infectieux chimiothérapiques, s'établit de manière purement conventionnelle, uniquement sur la base des dimensions des parasites. Si ceux-ci sont de dimension microscopique, comme les bactéries, les spores, etc. (et présents en très grande quantité), on parle d'*infection*, et le traitement fait appel aux *anti-infectieux chimiothérapiques;* en revanche, si les parasites sont peu nombreux et de dimension macroscopique, on parle d'*infestation,* et les médicaments auxquels on recourt sont dits *désinsectisants* pour les infestations externes, et *antiparasitaires* pour les infestations internes, intéressant surtout l'intestin.

Parmi les désinsectisants, citons le **dichlorodiphényltrichloréthane** ou **D.D.T.** C'est un produit très toxique pour les insectes et peu pour les vertébrés (dose léthale pour l'homme : 30 g), mais l'usage prolongé de D.D.T. provoque chez les insectes des phénomènes d'adaptation et de résistance. On connaît la concentration progressive du D.D.T. au long des chaînes écologiques, due à sa liposolubilité, qui incite à en restreindre l'emploi.

L'**hexachlorocyclohexane** est plus actif et plus toxique pour l'homme que le D.D.T.; cette substance est

dichlorodiphényl trichloréthane (D.D.T.)

hexachlorocyclohexane

Richard Colin

▲ *Formules de deux* **désinsectisants** *: le* **dichlorodiphényl-chloréthane,** *toxique pour les insectes et peu pour les vertébrés;* **l'hexachlorocyclohexane,** *plus toxique pour l'homme que le précédent.*



Archives I.G.D.A.



S. Prato

▼ *A gauche, un pin mugho* (Pinus mugho) *portant des strobiles; du bois et de l'écorce de ce conifère, on extrait la térébenthine, tandis que les feuilles permettent de préparer un* balsamique. *A droite, pied de fougère mâle* (Driopteris filix-mas)*; on prépare à partir de ses racines des* médicaments anthelminthiques.

également utilisée dans le traitement de la gale et des infestations par les poux. Le **pyrèthre** est utilisé contre les puces.

Les anthelminthiques sont des antiparasitaires destinés à lutter contre les vers intestinaux.

Contre le tœnia, on utilise la **poudre de fougère mâle,** obtenue à partir du rhizome de *Dryopteris filix-mas,* plante spontanée dans les pays d'Europe à climat tempéré. On l'administre, après évacuation intestinale, à la dose de 5 g sous forme de poudre (dose pour adulte), par voie orale ; peu ou pas du tout absorbée par la paroi intestinale, la poudre de fougère mâle a un effet paralysant sur le parasite, qui est expulsé ensuite par administration d'un purgatif **non huileux.** Elle est assez toxique pour l'homme ; les principes actifs sont dérivés de l'*acide filicique*.

Un autre produit très actif à l'égard du tœnia est la **pelletierine,** elle aussi assez toxique. La dose est d'environ 0,3 g ; on administre ensuite un purgatif salin. On l'extrait de l'écorce du grenadier.

La **santonine** (principe actif du *«semen contra»*) est très active contre de nombreux nématodes (tels que les ascaris et les oxyures), mais est également assez toxique à l'égard de l'hôte (la dose pour adulte est de 2 à 6 g).

L'**huile de chénopode,** dont le principe actif est l'*ascaridol,* paralyse les ascaris, les ankylostomes, les oxyures et les tœnias, mais il s'agit d'une substance très toxique.

La **pipérazine** est, en revanche, pratiquement atoxique et très bien tolérée. On l'utilise contre les oxyures et les ascaris, surtout en pédiatrie.

La **diéthylcarbamazine** est employée pour combattre la filariose ; elle est active aussi à l'égard d'autres parasites.

Une substance qui possède un large champ d'action (surtout contre les ascaris, mais aussi contre les ankylostomes, les trichocéphales et certains types de tœnias) est l'**hexylrésorcinol** que l'on emploie à la dose de 1 g, suivie de l'administration d'un purgatif salin.

Désinfectants

On appelle désinfectants les substances qui, douées d'un pouvoir bactéricide élevé, sont employées en usage externe pour la destruction des germes pathogènes. On peut classer les désinfectants en *bactéricides* et *bactériostatiques,* selon qu'ils provoquent la mort des bactéries ou en empêchent seulement la prolifération. Mais souvent ces deux effets sont indissociables.

Certains désinfectants sont employés sur la peau et les muqueuses, les autres sont destinés à la désinfection des locaux ou des objets, ou bien sont destinés à rendre l'eau potable.

A la première catégorie appartiennent le phénol, certains alcools, l'acide borique, certains dérivés de l'iode, du chlore et du mercure, l'eau oxygénée, les nitrofurannes, les désinfectants détergents et plusieurs produits organiques halogénés.

Le **phénol** a une grande importance historique. L'activité antibactérienne des désinfectants est exprimée encore de nos jours par la concentration minimale de phénol qui provoque le même effet (coefficient phénol). Quelques dérivés du phénol sont employés pour stériliser des locaux et des objets, tandis que le phénol a été abandonné en raison de sa toxicité et de son action nécrosante sur les tissus.

Parmi les alcools, l'**alcool éthylique,** $CH_3—CH_2OH$, est largement employé. Il est parfaitement toléré par la peau et par les muqueuses, n'est pas toxique et son prix de revient est très faible. Son seul inconvénient réside dans son pouvoir antiseptique peu élevé, surtout à l'égard des spores. Il est totalement inactif dans les infections à risque tétanique (blessures souillées de terre, etc.).

L'**acide borique** exerce une faible action bactériostatique, et il est préconisé en solution à 1 % pour la désinfection oculaire.

Les **chloramines** sont des substances organiques chlorées qui libèrent lentement le chlore (sous forme d'acide hypochloreux) selon la réaction schématique suivante :

$$\rangle N—Cl + H—OH \longrightarrow \rangle N—H + HClO;$$

leur action antiseptique est efficace et durable ; ces dérivés possèdent également un pouvoir germicide élevé. Citons la *chloramine T* et la *dichloramine T*.

L'**iode** est employé en solution dans l'alcool ou dans l'eau en présence d'iodure de potassium ; son pouvoir bactéricide élevé en fait un produit très répandu. Il présente l'inconvénient de posséder un fort pouvoir colorant qui peut être évité par l'usage de combinaisons organiques.

L'**eau oxygénée,** H_2O_2, dégage spontanément de l'oxygène (avec effervescence en présence de catalase, enzyme contenue dans de nombreux tissus, par exemple dans le sang), exerçant ainsi, outre une action bactéricide assez marquée, une action mécanique de nettoyage. L'eau oxygénée est employée en mélange à 3,5 % avec l'eau distillée stabilisée par de faibles additions de produits tels que l'acide borique ; ce mélange est appelé eau oxygénée « à dix volumes » (ce qui signifie qu'un litre de solution est capable de dégager dix litres de gaz mesurés dans des conditions normales).

Parmi les **nitrofurannes,** le **nitrofurazone** est employé comme principe actif dans des pommades.

Les désinfectants doués d'un pouvoir détergent sont souvent des composés dits amphotères, tels que le **lauryl sulfate de sodium** et le **chlorure de benzalkonium,** dont la molécule comprend une fraction lipophile et une fraction hydrophile. Ces molécules ont tendance à se déposer à l'interface membrane cellulaire externe-liquides environnants aqueux, qui jouent le rôle de véhicule pour le médicament. On obtient ainsi une double action : action mécanique, tendant à séparer les bactéries de leurs substrats, et action chimique, qui bloque les échanges entre la bactérie et le milieu externe, puisque le désinfectant recouvre une grande partie de la surface externe du germe.

Citons encore les **crésols,** homologues supérieurs du phénol, mélangés avec un poids égal de savon de potasse ; ils sont rendus solubles dans l'eau et employés sous le nom de *lisol*. Le formaldéhyde $HC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}$ est employé, dissous dans l'eau, sous le nom de **formaline ;** le **chlorure de mercure** ou **sublimé corrosif,** $HgCl_2$, très toxique et irritant, fut employé autrefois pour la désinfection corporelle. Enfin, pour la désinfection de l'eau potable, on emploie le **chlore** Cl_2 et le **bioxyde de chlore** ClO_2, que l'on fait barboter directement dans l'eau des canalisations. Pour un usage extemporané, on recourt souvent à un produit tel que la **carboxydichloramide** (5-10 mg/l sont suffisants pour rendre l'eau potable environ une heure après la dissolution).

Antihistaminiques

Ce sont des médicaments agissant comme compétiteurs de l'*histamine,* amine de structure relativement simple provenant de l'*histidine,* qui est un acide aminé essentiel, par décarboxylation opérée par les bactéries du tube digestif et par une enzyme spécifique, l'histidine-décarboxylase, présente dans les tissus. L'histamine exerce un effet vasodilatateur puissant sur les petites artères et provoque ainsi une chute de la pression artérielle ; elle entraîne en outre une contraction énergique des muscles lisses et des muscles des glandes excrétrices de l'estomac.

L'administration par injection d'une dose importante d'histamine (le produit est inactif par voie orale) peut entraîner la mort par bronchoconstriction associée aux autres troubles déjà cités. Il est très intéressant de noter que les manifestations de ce choc sont en tous points semblables à celles du choc anaphylactique, ce qui conduit à penser que ce dernier est provoqué par une libération massive d'histamine.

Les antihistaminiques s'opposent à presque tous les effets provoqués par l'histamine : asthme allergique, rhume des foins, dermatites allergiques (urticaire, prurit, eczéma, piqûres d'insectes). Administrés par voie orale, à des doses pouvant atteindre 200 mg par jour, ils agissent au bout d'une demi-heure au maximum, et leur action persiste pendant plus de six heures. Les effets secondaires des antihistaminiques sont la somnolence, plus rarement des migraines et des troubles gastriques.

▶ ***Page ci-contre, tableau de quelques antihistaminiques appartenant aux trois formes fondamentales citées dans le texte.***

Tous les antihistaminiques, à quelques exceptions près, présentent une structure chimique semblable, dérivée des trois formes fondamentales suivantes :

$R_1—O—(CH_2)_2—N(R_2)(R_3)$ dérivés dialkylaminoéthoxy- ;

$(R_1)(R_2)N—(CH_2)_2—N(R_3)(R_4)$ N, N, tétraalkyléthylène diamine ;

$R_2—C(R_1)(R_3)—(CH_2)_2—N(R_4)(R_5)$ dialkylaminoalkyles.

Les chaînes méthyléniques peuvent parfois se cycliser.

Anticoagulants

Lorsque du sang s'écoule à travers une blessure, il se coagule au bout d'un certain temps. Ce processus s'accomplit à la suite d'une série longue et complexe de réactions physico-chimiques (voir le chapitre *Principaux constituants de la cellule vivante,* dans le volume I de Biologie).

Parmi les anticoagulants, on citera : les **dérivés de l'héparine,** qui agissent en inhibant la transformation du thromboplastinogène en thromboplastine et de la prothrombine en thrombine ; les **dérivés de la coumarine,** qui inhibent la formation de la prothrombine.

L'**héparine** est extraite des poumons des animaux de boucherie. Son dosage est effectué par des méthodes biologiques. On l'administre par voie parentérale, à la dose de 5 000 unités biologiques environ ; elle agit au bout de dix minutes au maximum, mais son action ne dure que quelques heures.

Parmi les dérivés coumariniques, citons le **dicoumarol,** qui est un produit de synthèse. Son action se manifeste au bout de douze heures, atteint sa valeur maximale soixante-douze heures après et disparaît après environ quatre jours. On l'administre par voie orale, à la dose initiale de 200 mg, puis à des doses variant de 25 à 200 mg par jour.

Le nombre de médicaments d'action analogue ou semblable à celle de l'héparine est très grand. Les indications en sont les thromboses de toute nature, puisque le médicament s'oppose à l'accroissement du thrombus et prévient le risque de rechute, les embolies, les infarctus, les phlébites, etc. Dans ces dernières indications, on préfère les dérivés coumariniques ; pour réduire les risques de thrombose lors des transfusions et des interventions chirurgicales, on prescrit en revanche des dérivés hépariniques.

Signalons l'existence de substances antagonistes de l'héparine, par exemple le **sulfate de protamine,** qui rétablissent une coagulabilité normale.

Diurétiques et médicaments du rein

Diurétiques

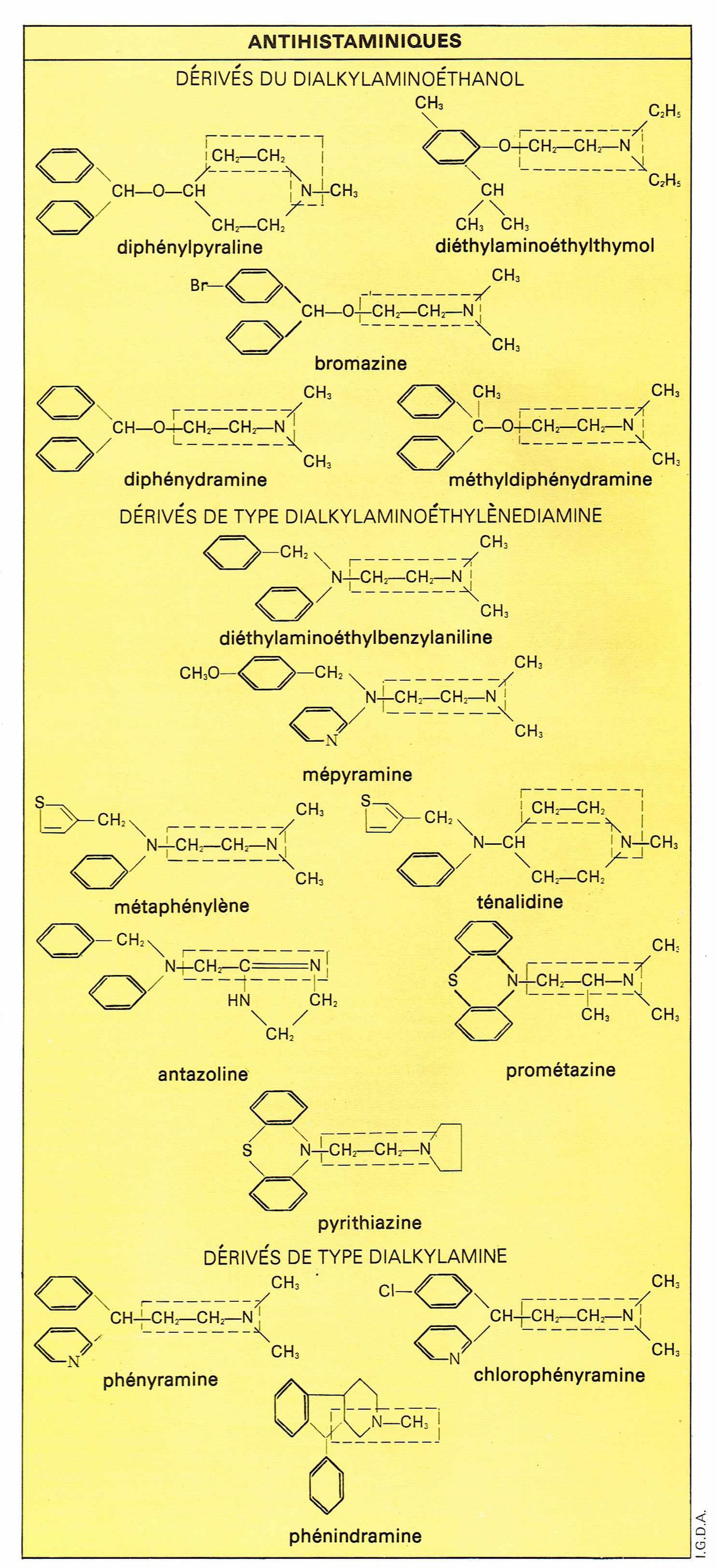
On recourt aux diurétiques dans le traitement de la rétention hydrique et saline, responsable d'œdèmes et d'hypertension artérielle. La rétention peut relever de plusieurs causes, aussi parle-t-on d'œdèmes cardiaques, gravidiques, hépatiques, rénaux, cortisoniques, etc.

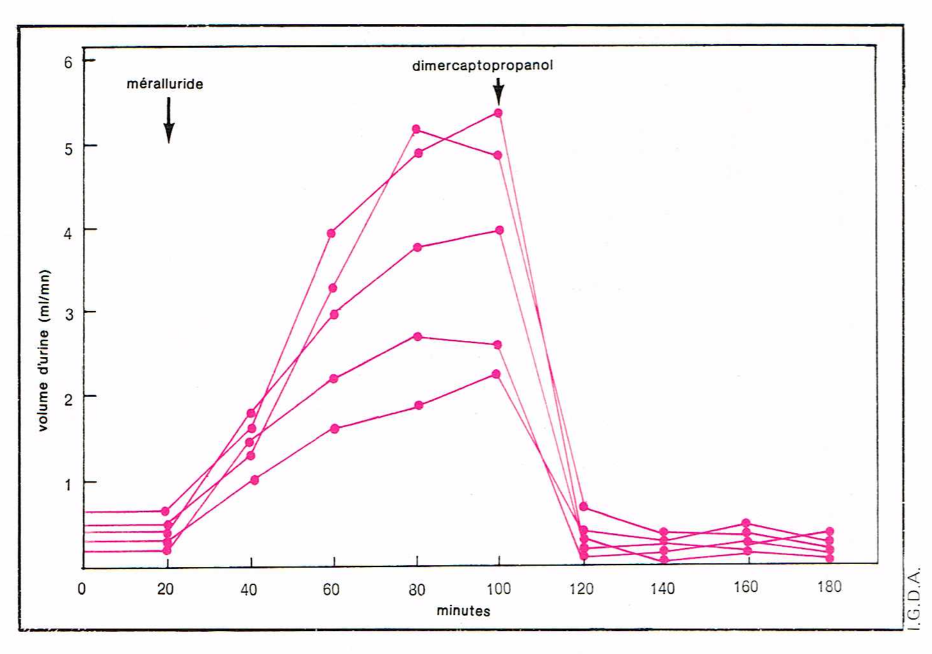
Diurétiques mercuriels

Le **calomel,** Hg_2Cl_2, utilisé déjà par Paracelse, avait cédé la place à des composés organiques beaucoup moins toxiques, dont la découverte dérive historiquement de la recherche de médications antisyphilitiques.

Le mécanisme d'action des médicaments de ce type semble lié à l'inactivation des enzymes qui président à la réabsorption tubulaire.

Ces médicaments, au demeurant assez dangereux, sont pratiquement abandonnés de nos jours.





▲ *Diagramme illustrant l'inhibition par le dimercaptopropanol de la diurèse provoquée chez le chien par les* **diurétiques mercuriels** *(dans ce cas, le méralluride est administré à la dose de 0,1 ml/kg).*

Xanthines

Nous avons déjà cité la caféine, la théophylline et la théobromine parmi les analeptiques; de ces trois substances, la **théophylline** et un peu moins la **théobromine** sont employées aussi comme diurétiques. Leur action dérive de l'augmentation du débit cardiaque, qui a comme conséquence l'augmentation de la filtration glomérulaire, et d'un mécanisme inhibiteur de la réabsorption de l'eau et des sels par le tubule. La théophylline est prescrite à des doses variables, jusqu'à 2 g par jour (en mélange avec environ 1/4 d'éthylène-diamine $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$: *aminophylline*) par voie intraveineuse.

Diurétiques osmotiques

Si la concentration plasmatique d'une substance à seuil bas augmente, même dans une faible proportion, cette substance est immédiatement filtrée par le glomérule et n'est pratiquement pas réabsorbée par le tubule, ce qui entraîne une élimination d'eau et de sels par effet osmotique. Des doses massives de médicaments (8-10 g par jour) sont nécessaires pour produire un tel effet; par conséquent, un diurétique agissant par action osmotique, outre un seuil bas, doit posséder certaines caractéristiques : absence totale de toxicité, absorption facile par voie orale, absence de métabolisation par l'organisme. On a employé quelques sels de potassium tels que le **nitrate,** KNO_3, et l'**urée,** $CO(NH_2)_2$, qui est un composant normal de l'urine. Le **sorbitol** et le **mannitol** sont les plus employés; on les administre par voie intraveineuse.

Diurétiques acidifiants

L'abaissement du pH des liquides organiques provoque un effet diurétique.

Les sels utilisés à cet effet sont peu nombreux et se réduisent pratiquement au **chlorure de calcium** et au **chlorure d'ammonium,** l'un et l'autre administrés par voie orale à des doses assez élevées. Le premier cède à l'organisme un surplus d'ions Cl^- par suite d'une hydrolyse acide, le cation Ca^{++} étant précipité sous forme insoluble dans l'intestin; dans le second, le cation NH_4^+ est métabolisé en urée non ionisée.

Ils sont exclusivement employés pour renforcer l'action de certains diurétiques.

Diurétiques inhibiteurs de l'anhydrase carbonique

L'anhydrase carbonique est une enzyme présente dans le rein et qui transforme immédiatement l'anhydride carbonique issu du métabolisme normal des cellules épithéliales du tubule en acide carbonique; elle déplace vers la droite l'équilibre :

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+;$$

les ions H^+ sont éliminés dans le tubule, qui provoque la transformation du phosphate disodique provenant du glomérule en phosphate monosodique et Na^+, selon la réaction :

$$Na_2HPO_4 + H^+ \rightarrow NaH_2PO_4 + Na^+.$$

Le phosphate est éliminé par les urines, l'ion Na^+ est réabsorbé et passe dans le sang. Si l'on entrave la formation d'acide carbonique, l'équilibre cité se réalise par l'intermédiaire d'autres acides non réabsorbés, et on assiste à la perte d'une certaine quantité de sels de sodium, plus importante que la normale, avec comme conséquence l'excrétion d'un plus grand volume d'eau, nécessaire pour la formation d'une solution isotonique.

On a employé dans ce dessein l'**acétazolamide,** administrée par voie orale à des doses atteignant 500 mg par jour.

Thiazidiques

Les diurétiques inhibiteurs de l'anhydrase présentent les graves inconvénients de provoquer une perte dangereuse d'ions K^+ ainsi qu'une acidose consécutive à l'élimination augmentée des bicarbonates dans l'urine.

Les thiazidiques, qui sont des diurétiques actuellement très employés, permettent d'éliminer tous ces inconvénients. En plus, ce sont souvent des inhibiteurs de l'anhydrase carbonique, qui entraînent une perte d'ions bicarbonates; toutefois, l'acidose n'apparaît que pour des doses très élevées de médicament. Parmi les diurétiques nouvellement apparus, citons encore l'**acide éthacrynique,** d'un emploi très étendu.

Antidiurétiques à action sélective

Notons dans les formules chimiques du **probénécide** et de la **caronamide** la présence d'un groupe sulfonamide comme dans l'acétazolamide. Utilisé au début pour abaisser la *clairance* de la pénicilline, le probénécide a été employé dans la cure de la goutte chronique, puisqu'il empêche la réabsorption de l'acide urique à travers les tubules, entraînant par conséquent son élimination rapide.

HOOC—C₆H₄—SO₂—N(CH₂—CH₂—CH₃)₂

probénécide

C₆H₅—CH₂—SO₂—NH—C₆H₄—COOH

caronamide

Richard Colin

▶ *Formules de deux* **antidiurétiques à action sélective :** *le* **probénécide** *et la* **caronamide.**

Antianémiques

Dans les *anémies hypochromes* ferriprives, on utilise essentiellement le **fer,** élément présent à une faible concentration (moins de 0,1 %) dans l'organisme humain mais indispensable pour les processus vitaux puisqu'il fait partie de la molécule de l'hémoglobine, constituant essentiel des globules rouges qui assure le transport de l'oxygène par le sang. L'absorption du fer est un phénomène très complexe : il se crée dans l'organisme un équilibre entre le fer absorbé, le fer circulant et le fer « de réserve ». La quantité de fer nécessaire est largement fournie par les aliments, sauf dans certains cas particuliers : carence d'apport, hémorragies, allaitement trop prolongé; dans tous ces cas, l'administration de composés de fer bivalent rétablit rapidement le taux d'hémoglobine et stimule directement le mécanisme hématopoïétique. Aussi utilise-t-on ces produits dans le traitement de l'anémie essentielle et de la chlorose.

Nous avons employé le terme générique de *« fer »*, mais il conviendrait plutôt de parler de l'équilibre des *ions* Fe^{2+} et Fe^{3+} présents dans différents types de molécules organiques. Les composés le plus communément employés sont le **sulfate**, le **carbonate**, le **gluconate**, le **lactate** et l'**ascorbate** ferreux, administrés par voie orale.

Dans les *anémies hyperchromes* (surtout l'*anémie pernicieuse*), on emploie en revanche les **cobalamines**, groupe de substances contenant du cobalt dans une molécule chimique très complexe (présentant une parenté de structure de base avec de nombreuses substances organiques importantes, comme l'hémoglobine et la chlorophylle) ; on trouve dans cette molécule quatre groupements pyrroliques et un groupement cyanhydrique uni par l'intermédiaire d'une liaison phosphore à une molécule de ribose et une molécule d'un dérivé benzimidazole.

Parmi les cobalamines, la plus importante est la **cyanocobalamine** ou **vitamine B_{12}**, apportée à l'organisme par différents aliments, surtout le foie. Si la vitamine B_{12} est apportée par voie buccale, son absorption ne s'effectue qu'en présence de « facteur intrinsèque », sécrété par le fundus gastrique. L'anémie pernicieuse de Biermer est une maladie provoquée par le défaut d'assimilation de la vitamine B_{12} dû à l'absence de « facteur intrinsèque ». On la traite par administration continue de très faibles quantités de vitamine B_{12} en injections intramusculaires.

L'**acide folique** (vitamine du groupe B présente en grande quantité dans les feuilles d'épinard — c'est la vitamine de Popeye !) exerce une action analogue par certains aspects à celle de la vitamine B_{12} ; facteur lui aussi essentiel de la croissance et de l'hématopoïèse, on l'emploie dans certains types d'anémie.

La carence en **vitamine C** peut également donner lieu à des manifestations anémiques : la vitamine C est employée comme adjuvant dans le traitement des différentes formes d'anémie.

Cholérétiques et cholagogues

Le foie est la plus importante des glandes de l'organisme. Il a pour rôle d'élaborer de nombreux produits intermédiaires du métabolisme, de stocker certaines substances, surtout les glucides, et de contribuer à la fonction d'élimination des déchets organiques à travers la bile, acheminée vers la vésicule biliaire (qui fonctionne comme un réservoir) et, de celle-ci, dans l'intestin.

Les **cholagogues** sont des médicaments qui provoquent l'évacuation du contenu de la vésicule biliaire ; les **cholérétiques,** en revanche, stimulent la sécrétion biliaire. Ces derniers sont utilisés surtout dans le traitement des insuffisances hépatiques chroniques et secondairement dans les dyspepsies et les allergies d'origine gastro-intestinale. On utilise souvent comme cholérétique la bile elle-même, séchée et purifiée, ou bien ses composants actifs, les acides biliaires, tels que l'**acide déhydrocholique.**

Plusieurs autres drogues possèdent une action cholérétique ou cholagogue : l'**extrait de boldo,** le **curcuma,** dont le rhizome contient une huile essentielle renfermant certains principes actifs, et l'extrait des feuilles de la tige d'artichaut, dont le principe actif est l'**acide 1,4-dicaféilquinique,** doué, comme beaucoup d'autres cholagogues, d'une certaine action diurétique.

Hormones et médications substitutives

Les hormones sont des régulateurs biologiques, sécrétées par des organes spéciaux, les glandes endocrines. L'activité de chacune des glandes endocrines est gouvernée par l'hypophyse et se trouve aussi en rapport avec le système nerveux, surtout le système autonome.

La science qui étudie les hormones et leurs actions, antagonistes ou synergiques, est l'endocrinologie. Nous n'envisagerons ici que quelques hormones qui trouvent des applications dans le domaine thérapeutique. Par conséquent, nous ne ferons que citer certaines familles d'hormones qui, bien que très importantes du point de vue physiologique, ne présentent pas un intérêt égal du point de vue pharmacologique.

Insuline et substances d'action semblable

L'**insuline** est une des hormones sécrétées par la partie endocrine du pancréas (îlots de Langherans). Chimiquement, il s'agit d'un polypeptide constitué de l'association de 51 acides aminés, variant légèrement selon les espèces animales. Dans la formule de structure de l'insuline, on note deux chaînes polypeptidiques, reliées par deux ponts disulfures (—S—S—), dont l'importance est bien connue dans les processus biochimiques ; un troisième pont (—S—S—) ferme un cycle. Il existe aussi plusieurs groupements acides (—COOH), basiques (amines), et alcools libres. La protéine (PM 5 734) tend à s'assembler en micelles ayant un PM égal à environ 35 000, qui floculent facilement, surtout en présence de sels de zinc (c'est la méthode de préparation du médicament à partir du pancréas de bovins et de porcins).

Son action est typiquement hypoglycémiante : administrée par voie sous-cutanée (si on l'administre par voie orale, elle est complètement détruite par les protéases digestives), elle provoque un abaissement rapide de la concentration en glucose dans le sang ; l'absence de sécrétion d'insuline détermine une glycémie élevée et l'apparition d'une maladie appelée *diabète sucré,* ou plus simplement *diabète.*

L'insuline trouve son emploi thérapeutique dans le traitement du diabète ; elle est administrée à des intervalles réguliers de quelques heures sous forme d'insuline-zinc, ou bien de préparations à action prolongée (c'est-à-dire libérant lentement l'insuline) dont l'exemple typique est l'insuline protamine-zinc. Le traitement doit être poursuivi pratiquement pendant toute la vie. L'abaissement brutal de la glycémie, provoqué par une dose trop forte d'insuline, entraîne des convulsions et un coma hypoglycémique.

Dans certaines formes de diabètes légers de l'adulte, on préfère à l'insuline des médicaments récemment synthétisés qui présentent l'avantage de pouvoir être administrés par voie orale ; il s'agit de certains **sulfamides, sulfonyl urées,** et aussi de **biguanides.** Leur mécanisme d'action est différent de celui de l'insuline ; ces substances sont actives uniquement si le pancréas est au moins partiellement fonctionnel, car elles stimulent la sécrétion interne de la glande.

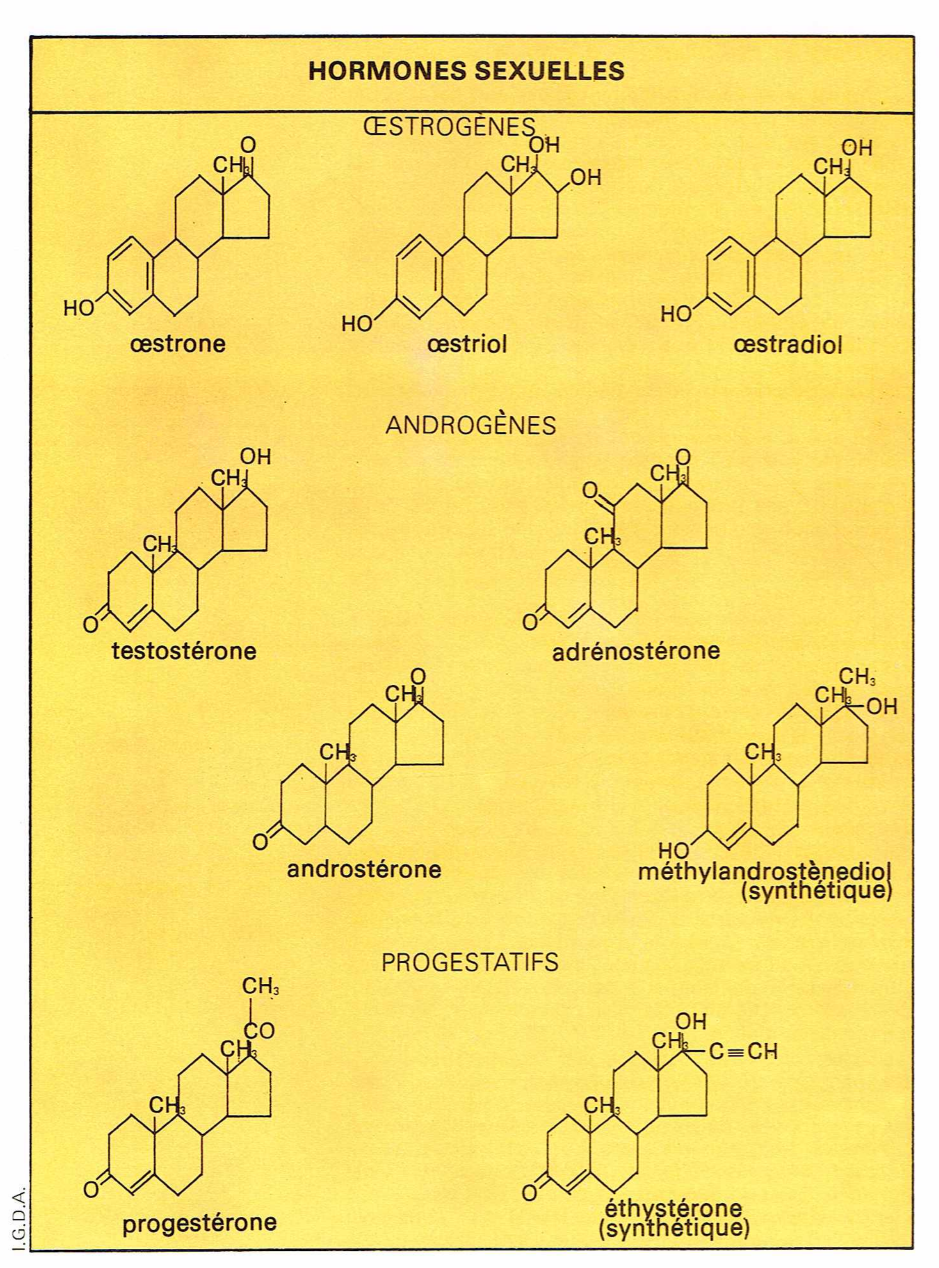
Hormones corticosurrénales

Ces hormones sont sécrétées par le cortex des glandes surrénales ; leur production est très faible puisqu'elle ne dépasse pas quelques milligrammes par jour, mais l'importance de ces hormones est capitale : l'ablation des glandes surrénales entraîne rapidement la mort. On a isolé et étudié dans leur composition plus d'une dizaine d'hormones différentes ; dans leur structure, on trouve toujours le même noyau cyclopentanophénanthrénique comportant 17 atomes de carbone, que nous avons déjà rencontré dans d'autres composés, auxquels sont unis quelques radicaux méthyle et une chaîne plus longue, une double liaison, deux fonctions cétones (sur un seul noyau) et une fonction alcool. L'action physiologique de ces hormones s'exerce dans trois domaines : le métabolisme de l'eau et des sels, le métabolisme des glucides et des protéines, les caractères sexuels.

Les hormones actives sur le métabolisme de l'eau et des sels sont la **désoxycorticostérone** et l'**aldostérone ;** sur le métabolisme glucidique et protéique, la **corticostérone,** la **11-déshydrocorticostérone,** la **cortisone** et l'**hydrocortisone (cortisol),** enfin, dans le domaine sexuel, l'**androstérone** et la **progestérone** (voir *Hormones sexuelles*).

A côté des hormones naturelles, rappelons les dérivés synthétiques et semi-synthétiques, comme le **fluorohydrocortisone,** la **prednisone** *(delta-1-cortisone)* et le **prednisolone** *(delta-1-hydrocortisone).*

Ces médicaments sont doués d'une action anti-inflammatoire puissante ; en outre, ils modèrent les réactions de l'organisme aux conditions défavorables qui provoquent les phénomènes allergiques et les phénomènes d'intolérance. On les emploie surtout dans de nombreuses manifestations rhumatismales, dans l'arthrite, dans les maladies du collagène, dans les dermatites, etc. Après la cortisone, l'hydrocortisone, la fluorohydrocortisone, la prednisone et la prednisolone, ont été mises au point de



▲▶ *Ci-dessus, tableau des principales* hormones sexuelles : *œstrogènes, androgènes et progestatifs. A droite, formule du* diéthylstilbœstrol.

nombreuses molécules, actives à faible dose, ce qui permet de réduire les doses et de limiter les effets secondaires indésirables.

Les principaux effets secondaires sont : les troubles du métabolisme hydrosalin (rétention de Na^+ et fuite de K^+) avec les œdèmes qui en sont la conséquence, l'hypertension, l'insuffisance du myocarde, les myasthénies, l'ostéoporose et les perturbations du cycle menstruel.

Hormones sexuelles

Les glandes sexuelles (ovaires et testicules) sécrètent les hormones qui, d'une part, influencent le fonctionnement des organes sexuels et déterminent les caractères sexuels secondaires, et, d'autre part, interfèrent dans l'équilibre hormonal de l'organisme. Selon une erreur fort répandue, les hormones sexuelles seraient différentes selon le sexe; en réalité, ce qui change est la quantité relative des différentes hormones et non la qualité.

Les hormones sexuelles se divisent en *androgènes, œstrogènes* et *progestatifs*; les premières possèdent une action virilisante, les secondes féminisantes, les troisièmes agissent sur le déroulement de la grossesse. Elles sont toutes chimiquement semblables, avec une structure voisine de celle des hormones corticosurrénales.

Œstrogènes

Les principales hormones sécrétées par les ovaires sont : l'*œstradiol, l'œstriol* et *l'œstrone,* dont les molécules comportent toutes 18 atomes de carbone et un cycle aromatique. C'est l'œstradiol qui est reconnu comme l'hormone principale.

On les administre par voie intramusculaire ou, uniquement en ce qui concerne l'œstriol, par voie orale. On administre également par voie orale *l'éthinylœstradiol* semi-synthétique. Les doses sont de l'ordre de quelques microgrammes par jour.

On recourt aussi à des médicaments possédant une structure chimique assez différente de celle des hormones, comme le *stilbestrol,* qui présentent l'avantage d'être efficaces par voie orale.

OH

HO

diéthylstilboestrol

Richard Colin

Androgènes

Les androgènes possèdent une structure à 19 atomes de carbone. Ces hormones, sécrétées principalement par les testicules et en partie par les glandes surrénales, sont : la *testostérone,* l'*adrénostérone,* l'*androstérone.* La plus employée en thérapeutique est la testostérone, souvent après estérification du radical —OH en 17 par un acide organique, comme l'acide propionique.

On les administre par voie intramusculaire à la dose de 5 à 10 mg tous les deux ou trois jours dans le traitement des troubles consécutifs à une insuffisance hormonale : impuissance, oligospermie, stérilité; la 17α-méthyltestostérone peut être administrée par voie orale.

Les **anabolisants protéiniques** sont des analogues des androgènes dont on a cherché à exalter l'effet sur le métabolisme protidique : par exemple, le *méthylandrostènediol* et la *déhydro-isoandrostérone.*

Progestatifs

Les hormones progestatives sont utilisées dans le traitement de la stérilité, de l'avortement habituel et de certains troubles menstruels. Outre la *progestérone,* hormone naturelle, on recourt à l'*éthystérone,* préparée par synthèse. En raison de leur propriété d'inhiber l'ovulation, ces hormones sont préconisées comme moyen anticonceptionnel (en association avec des œstrogènes).

Hormones thyroïdiennes

La glande thyroïde sécrète la triiodothyronine et la thyroxine, dérivés de la tyrosine.

L'hormone thyroïdienne influe directement sur le métabolisme des protides, des lipides et des glucides, dont elle active le catabolisme. L'absence ou l'insuffisance de sécrétion de thyroxine entraîne un ralentissement du métabolisme et l'apparition d'une asthénie générale, constituant le myxœdème, qui s'accompagne très souvent d'un goître de compensation.

Chez l'enfant, l'insuffisance thyroïdienne détermine le crétinisme et des troubles du développement somatique. Pour combattre l'insuffisance thyroïdienne, on administre de la poudre de thyroïde, de bœuf ou de porc, ou de la thyroxine synthétique. Il s'agit d'une thérapeutique substitutive au long cours et toujours sous contrôle médical.

Médications antithyroïdiennes

L'hyperfonctionnement thyroïdien est à l'origine d'un syndrome connu sous le nom de *maladie de Basedow,* qui se caractérise par une augmentation exagérée du métabolisme de base, de la pression artérielle, une hyperexcitabilité nerveuse et un tremblement permanent.

Il existe de nombreuses substances qui modèrent l'activité thyroïdienne. Du point de vue pharmacologique, les plus importantes sont les dérivés du *thio-uracile,* que l'on emploie aussi pour normaliser le fonctionnement thyroïdien.

Le premier médicament employé a été la **thio-urée ;** sont venus ensuite le **thio-uracile** et le **méthylthio-uracile ;** aujourd'hui, on emploie surtout le **propylthio-uracile,** l'**iodothio-uracile** et le **mercapto-imidazole.**

Vitamines

Le critère que nous suivrons pour l'étude des vitamines sera le même que celui que nous avons adopté dans les chapitres précédents et qui nous conduira sur la base de leur action physiologique. Les vitamines sont des substances naturelles (que l'on sait préparer aujourd'hui synthétiquement), possédant des structures chimiques et des actions biologiques très diverses, mais ayant en commun la caractéristique d'être indispensables à la vie. L'organisme n'est pas capable de synthétiser les vitamines, qui doivent lui être apportées par l'alimentation. Les doses nécessaires sont faibles. Les surdosages peuvent provoquer des troubles (hypervitaminoses).

On a l'habitude de désigner les vitamines par des lettres alphabétiques et de distinguer les vitamines *liposolubles* (vitamines A, D, E, K, F) et les vitamines *hydrosolubles* (toutes les autres).

Vitamines A_1 et A_2, provitamine A

Les vitamines A_1 et A_2 (cette dernière moins active) se rencontrent en quantité importante dans le foie de certains poissons et dans les légumes verts. Ces derniers renferment en abondance certains pigments *(provitamines)*, surtout le **carotène,** qui sont facilement transformés en vitamine dans l'organisme.

La vitamine A assure l'intégrité et le fonctionnement de tous les tissus épithéliaux. L'avitaminose A entraine la kératinisation de ces tissus, avec comme conséquence des risques d'infection accrus, surtout au niveau de la cornée et de la conjonctive *(xérophtalmie)*. Un symptôme précoce de carence en vitamine A est l'*héméralopie,* baisse excessive de l'acuité visuelle aux faibles éclairements. On combat de telles manifestations en administrant de la vitamine A, soit pure soit sous forme d'huile de foie de morue, où elle est associée à la vitamine D.

Vitamines D

C'est un groupe de substances qui sont généralement introduites dans l'organisme sous forme de provitamines comme l'**ergostérol,** qui, sous l'action des rayons ultraviolets, se transforme en **vitamine D_2** ou *calciférol,* très rare dans la nature, et le **7-déhydrocholestérol,** qui, de même, peut se transformer en **vitamine D_3,** ou *cholécalciférol,* identique à la vitamine naturelle.

Les vitamines D règlent le métabolisme du calcium et du phosphore ; elles sont donc responsables de la formation du phosphate tricalcique, qui constitue la charpente de l'os. Ces actions expliquent le rôle des vitamines D (que l'on administre par voie orale) dans la prévention et le traitement du rachitisme, dans les décalcifications osseuses des adultes et dans la consolidation des fractures. Comme nous l'avons déjà dit, des doses trop élevées de vitamine D peuvent être toxiques.

P. Castano

Vitamines K

Elles sont élaborées par la flore intestinale des mammifères. Elles conditionnent la production de la prothrombine par le foie (voir *Anticoagulants*). Leur absence est responsable de l'apparition d'hémorragies.

De nombreuses substances sont actives sous forme de vitamine K. Les plus importantes sont les **vitamines K_1** et **K_2** ; parmi les préparations synthétiques possédant une action vitaminique K, citons la **ménadione.** Tous les composés appartenant à ce groupe possèdent une structure chimique très proche.

On les emploie en thérapeutique sous forme hydrosoluble administrable par voie orale, dans les hypoprothrombinémies consécutives aux défauts d'absorption de vitamine K (absence de bile, certaines maladies intestinales) ou bien pour rétablir le taux normal de vitamine K, abaissé par suite de la destruction de la flore microbienne intestinale (traitements par les sulfamides, les antibiotiques, etc.).

Vitamines du groupe B

Le **groupe B** comprend différents principes actifs, hydrosolubles, dont quelques-uns sont indispensables à l'organisme humain, tandis que d'autres sont seulement utiles. Les facteurs vitaminiques B abondent dans presque toutes les céréales crues.

La **vitamine B_1** *(thiamine, aneurine),* estérifiée par l'acide phosphorique, intervient dans le métabolisme glucidique au niveau de la décarboxylation des acides alpha-cétoniques.

La carence en cette vitamine provoque des troubles nerveux, des polynévrites, des douleurs musculaires ; aussi est-elle utilisée dans le traitement de ces manifestations et dans les autres formes de carence.

La **vitamine B_2** *(riboflavine) :* son ester phosphorique joue le rôle de transporteur d'hydrogène. Le transport de l'hydrogène est assuré par l'oxydoréduction du système diénique, présent dans les hétérocycles azotés.

La vitamine B_2 est essentielle pour les métabolismes glucidique et protidique ; sa carence entraîne des crampes, des kératites et autres dermatoses, une asthénie musculaire et, dans les formes graves, le béri-béri. Elle est administrée par voie orale, à la dose de 4 à 6 mg par jour.

La **vitamine B_6** est un coenzyme des décarboxylases et des transaminases.

La carence en vitamine B_6 provoque des dermatites, une dégénérescence du foie et d'autres effets de moindre importance. Elle est utilisée en association avec d'autres vitamines du groupe B, sous forme de *chlorhydrate de pyridoxine,* à la dose de 10 mg par jour.

Nous avons déjà parlé de la **vitamine B_{12}** en tant que facteur antianémique (voir *Antianémiques*). Font également partie du groupe B, mais sont moins importants du point de vue thérapeutique, l'**acide pantothénique,** l'**acide folique,** l'**acide para-aminobenzoïque,** la **biotine,** la **choline** et le **méso-inositol.** Au même groupe appartient encore la **vitamine PP** *(nicotinamide)* qui, liée à l'acide phosphorique, au ribose et à l'adénine, fait partie des *coenzymes respiratoires.*

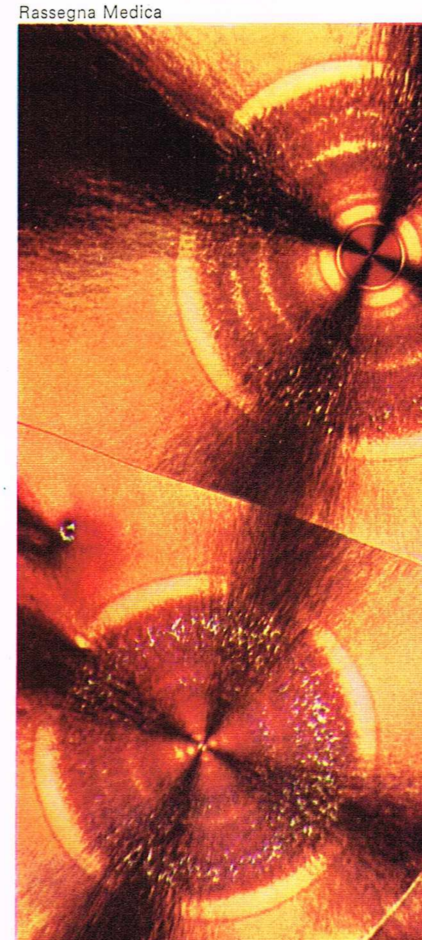
La carence en vitamine PP, due souvent à des régimes pauvres en farine de blé et riches en farines de maïs ou de seigle, provoque la pellagre, affection grave qui était autrefois assez répandue.

Vitamine C (acide L-ascorbique)

La **vitamine C** est très largement présente dans la nature. Seuls quelques mammifères (singe, cobaye, homme) sont incapables d'en faire la synthèse. Les quantités de vitamine C dont l'homme a besoin sont sensiblement supérieures à celles des autres vitamines : 50 à 100 mg par jour.

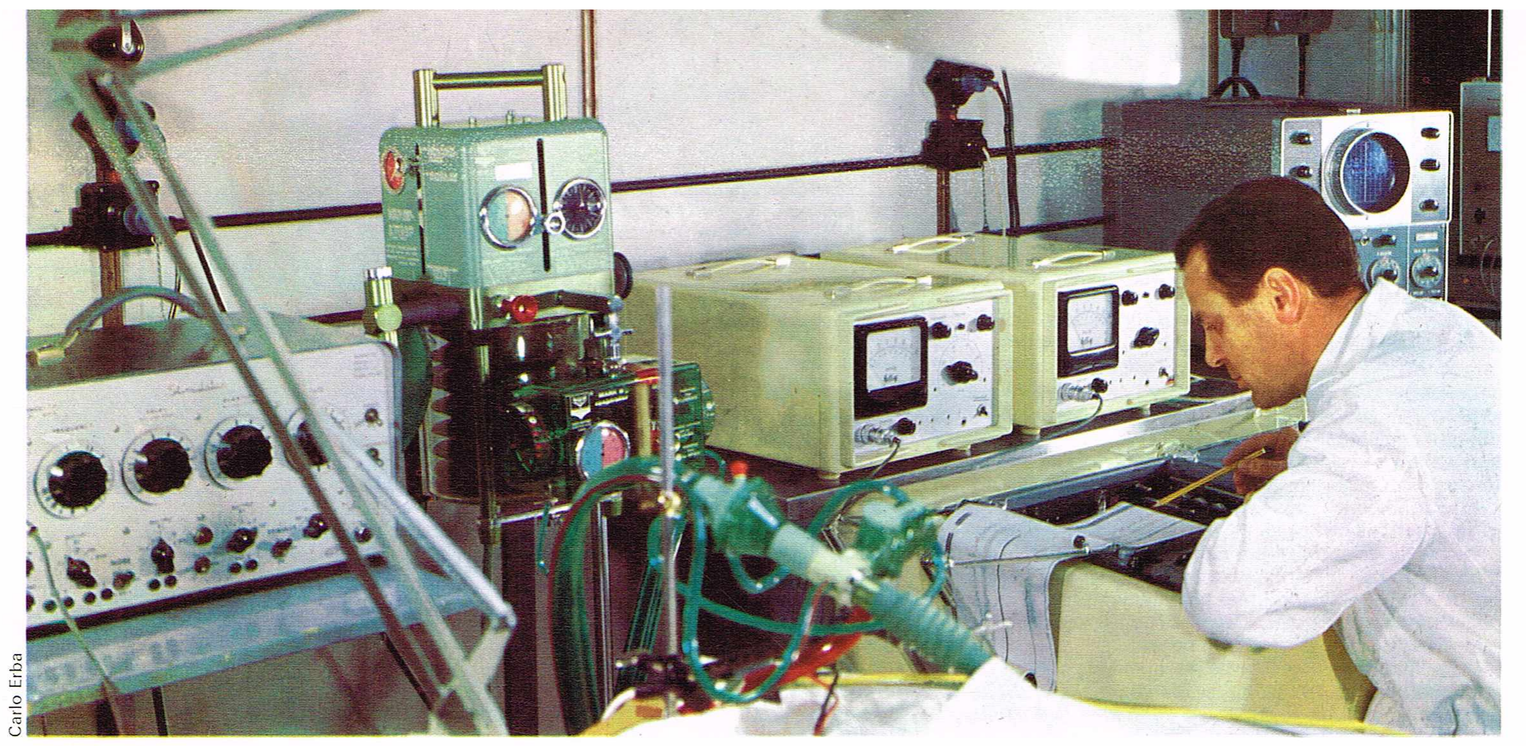
La vitamine C, qui joue un rôle de transporteur d'hydrogène, est indispensable pour un très grand nombre de processus biochimiques. Sa carence provoque le scorbut. On recourt à la vitamine C dans un très grand nombre d'autres indications, mais son efficacité est douteuse : les doses habituelles dépassent 1 g par jour.

Rassegna Medica



▲ ***Cristaux de* vitamine C *photographiés en lumière polarisée.***

◀ ***Cristaux de* vitamine B_1 *photographiés en lumière polarisée.***



▲ *Appareil destiné à l'étude de l'activité des médicaments sur la circulation coronarienne et sur l'activité cardiaque.*

Médicaments du cœur

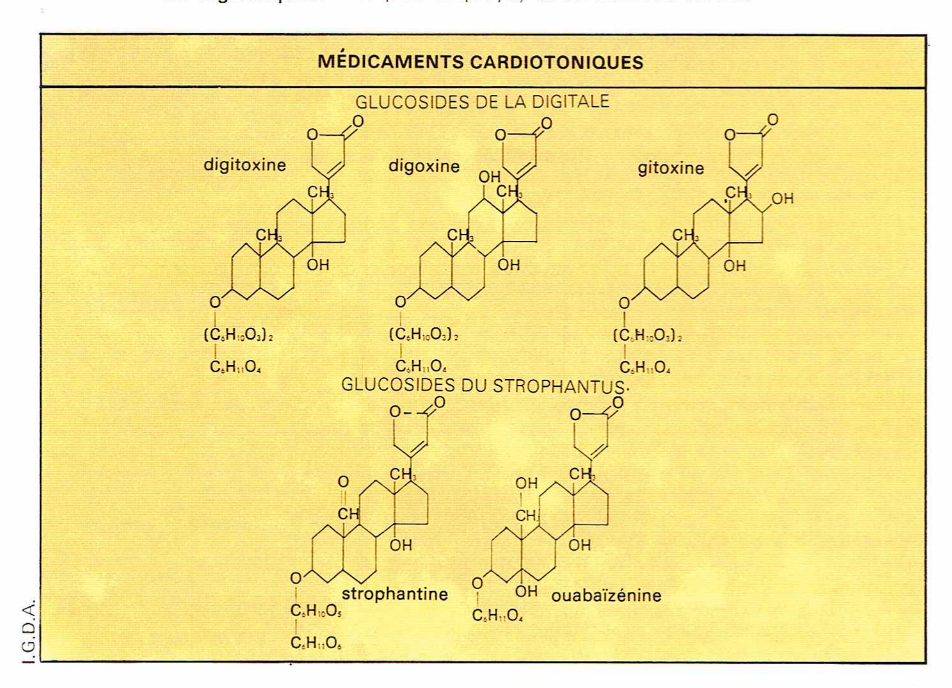
Nous groupons, dans ce chapitre, différentes familles de médicaments possédant des effets très divers, mais ayant en commun la particularité d'agir principalement sur le cœur.

La propriété essentielle du muscle cardiaque réside dans sa capacité de se contracter spontanément, c'est-à-dire sans l'intervention du système nerveux. Ces mouvements rythmiques sont commandés par le système nerveux intrinsèque du cœur, le *tissu nodal*. C'est du nœud sinusal que part l'« impulsion » qui se propage à tout le muscle cardiaque. Mais le fonctionnement du cœur est également influencé par une double innervation parasympathique et sympathique; la première ralentit les mouvements cardiaques, la seconde les accélère.

Nous donnons ci-après la définition de quelques termes qui reviendront souvent dans ce chapitre et qu'il est important de bien comprendre. Le *bathmotropisme* définit la capacité du cœur à engendrer des impulsions et à répondre à des stimulations. L'*inotropisme* est la force de contraction. Le *chronotropisme* est la fréquence des contractions. Le *dromotropisme* est la conductibilité des impulsions : un dromotropisme bas correspond à un allongement de la « période réfractaire » des faisceaux de conduction.

Les médicaments à visée cardiaque se divisent en *cardiotoniques* (ou *digitaliques*, du nom du médicament le plus employé) et *cardiomodérateurs*.

▼ *Tableau des principaux médicaments* **cardiotoniques** *ou* **digitaliques.**



Cardiotoniques ou digitaliques

Cette très importante famille de médicaments comprend principalement la digitaline, le strophantus et la scille.

La plus importante de ces substances est la **digitaline,** médicament de tous les dysfonctionnements cardiaques qui se caractérisent par une diminution de la force de contraction du myocarde, dont la conséquence est une oxygénation insuffisante de l'organisme. L'action de la digitaline est liée à ses remarquables propriétés : très net inotropisme positif et importante action chronotrope négative. Donc, la digitaline, en augmentant la force de contraction et en diminuant simultanément la fréquence des battements cardiaques, améliore la chasse cardiaque. Elle exerce aussi une action dromotrope négative (allongement de la conductibilité), qui est exploitée thérapeutiquement dans les arythmies auriculaires. Enfin, la digitaline possède une action bathmotrope positive (augmentation de l'excitabilité du ventricule), laquelle, lorsqu'elle atteint des valeurs trop élevées, entraîne la fibrillation ventriculaire et la mort.

Les digitaliques sont doués d'une toxicité élevée : quelques centigrammes à peine sont suffisants pour provoquer la mort; en outre, ils sont métabolisés très lentement et demeurent actifs pendant plusieurs jours. Cela entraîne des risques d'accumulation si les prises ne sont pas suffisamment espacées : on note alors une bradycardie importante (jusqu'à 40 pulsations par minute), suivie d'arythmie, de tachycardie arythmique s'accompagnant de nombreuses extrasystoles et enfin de la fibrillation ventriculaire et de la mort. Des nausées et des vomissements accompagnent toujours l'intoxication par les digitaliques (poudre, infusion, teinture). Leurs effets s'accompagnent normalement d'une augmentation de la diurèse.

La drogue est extraite des feuilles séchées de *Digitalis purpurea* ou de *Digitalis lanata;* les principes actifs sont des hétérosides dont la fraction non glucidique, appelée *aglycone,* présente une structure stéroïdique.

La **digoxine** est administrée sous forme de préparation galénique ou sous forme de glucoside cristallisé; on utilise aussi bien la voie parentérale que la voie orale, puisqu'elle est rapidement assimilée. Les doses habituelles sont au maximum de 1 mg de glucoside réparti dans les vingt-quatre heures; dans les traitements d'entretien, on administre 0,1-0,2 mg. Tout traitement doit être immédiatement interrompu dès que les premiers symptômes d'intoxication apparaissent.

Le **strophantus** est une drogue constituée par les graines de certaines espèces de plantes africaines; du point de vue chimique, les principes actifs sont proches de ceux de la digitale. Ils possèdent les mêmes effets pharmacologiques, mais sont doués d'une action beaucoup plus rapide (quelques minutes seulement après l'administration) et moins durable (trois jours). Rapidement éliminés, ils n'entraînent pas de phénomène d'accumulation, ce qui constitue un avantage appréciable. Dans le traitement d'attaque, on emploie les glucosides cristallisés (0,5 mg, administré par voie intraveineuse).

Cardiomodérateurs

Ce sont des médicaments capables de s'opposer aux phénomènes de fibrillation (surtout de fibrillation auriculaire) ou de normaliser le rythme cardiaque perturbé. La fibrillation est un état pathologique caractérisé par le fait que les fibres cardiaques se contractent séparément au lieu de se contracter simultanément. Les substances utilisées possèdent souvent des effets à la fois antifibrillants et antiarythmisants. Le mécanisme d'action des substances appartenant à cette famille est obscur.

Nous décrirons ici uniquement les sédatifs cardiaques les plus importants.

La **quinidine** possède une formule chimique identique à celle de la *quinine,* dont elle est l'isomère dextrogyre; mais ses applications thérapeutiques sont tout à fait différentes. La quinidine corrige la fibrillation auriculaire, la tachycardie auriculaire, les extrasystoles et les autres arythmies d'origines diverses grâce à son action bathmotrope négative, inotrope négative et dromotrope négative. Elle peut donner lieu à des phénomènes d'accumulation et provoquer des intolérances. On l'administre généralement par voie orale, sous forme de sulfate, à des doses de 0,2-0,3 g, espacées de quelques heures.

Richard Colin

◀ ***Formule de la* quinidine, *sédatif cardiaque.***

La **procaïnamide** est un dérivé de la *procaïne,* anesthésique local dont les propriétés cardiomodératrices étaient connues depuis longtemps, mais qui ne pouvait être employée à cause de son métabolisme trop rapide; en remplaçant un groupement ester par un groupement amide, l'hydrolyse est fortement ralentie sans que l'action pharmacologique sur le cœur soit modifiée.

Son action pharmacologique est tout à fait semblable à celle de la quinidine; on l'administre par voie orale à la dose de 0,25 g deux à quatre fois par jour.

Spasmolytiques et hypotenseurs

Les médicaments que nous groupons sous ce titre, bien qu'ils soient employés dans des indications fort différentes, possèdent en commun la propriété de relâcher la musculature lisse. Cet effet appliqué aux vaisseaux sanguins provoque une hypotension; appliqué à l'ensemble de la musculature lisse, il explique les propriétés spasmolytiques. Il est évident que, selon qu'un organe voit son fonctionnement stimulé par le vague ou par le sympathique, les médicaments parasympatholytiques dans le premier cas, ou adrénolytiques dans le second, auront une action spasmolytique; en outre, les ganglioplégiques sont souvent utilisés comme hypotenseurs.

Spasmolytiques

Nous traiterons ici uniquement des médicaments spasmolytiques utilisés surtout pour combattre les spasmes artériels, notamment au niveau des vaisseaux coronariens.

La **papavérine** et les autres alcaloïdes de même nature, dérivés de l'opium ou préparés par synthèse, exercent une puissante action vasodilatatrice sur les artères coronaires, mais aussi sur le système artériel en général, ce qui entraîne une hypotension secondaire. La papavérine connaît un très large champ d'applications dans tous les cas de spasme de la musculature lisse, coliques abdominales, coliques spasmodiques et dans le traitement de fond de l'angine de poitrine. Elle est également utile pour combattre les migraines liées à des spasmes des artères cérébrales. Elle ne provoque aucune accoutumance.

La **khelline** est le principe actif contenu dans les fruits de *Ammi visnaga ;* elle possède une action vasodilatatrice remarquable, notamment au niveau des artères coronaires. Aussi l'emploie-t-on dans le traitement de l'angine de poitrine.

Les *nitrites,* beaucoup de *nitrates organiques* et d'*esters nitreux organiques* possèdent un effet relaxant sur l'ensemble de la musculature lisse, mais surtout sur la musculature artérielle. L'effet thérapeutique le plus important se manifeste au niveau des coronaires : sous l'action des nitrites, des nitrates organiques et des esters de l'acide nitreux, le débit sanguin coronarien augmente notablement, tandis que la pression artérielle générale diminue.

Les médicaments les plus employés sont le **nitrite d'amyle** ($CH_3—(CH_2)_3—CH_2ONO$), la **nitroglycérine** ($CH_2ONO_2—CHONO_2—CH_2ONO_2$), la **Métamine** (*triéthanolaminetrinitrate-phosphate),*

$(N(CH_2—CH_2—ONO_2)_3H_3PO_4)$.

Les deux premiers sont doués d'une action rapide (moins de 60'') et courte (5 mn) ; le troisième a une action lente (5-10 mn) et plus durable (plusieurs heures).

Hypotenseurs et anti-hypertenseurs

Nous avons vu que les médicaments de type myolytique (c'est-à-dire les spasmolytiques doués d'une action directe sur les muscles lisses) possèdent un effet hypotenseur; cependant, pour pouvoir être utilisés dans le traitement de l'hypertension artérielle, ils doivent posséder une action de longue durée, être dépourvus de toxicité, ne pas donner lieu à des phénomènes d'accoutumance ni d'accumulation. Les adrénolytiques, les alcaloïdes de *Rauwolfia serpentina* (dont le principe actif est la **réserpine**), les ganglioplégiques, médicaments que nous avons déjà eu l'occasion de citer, sont utilisés dans le traitement de l'hypertension artérielle. Pour compléter cette liste, nous parlerons ici des alcaloïdes du vératre, de l'hydralazine de l'α-méthyldopa et de la clonidine.

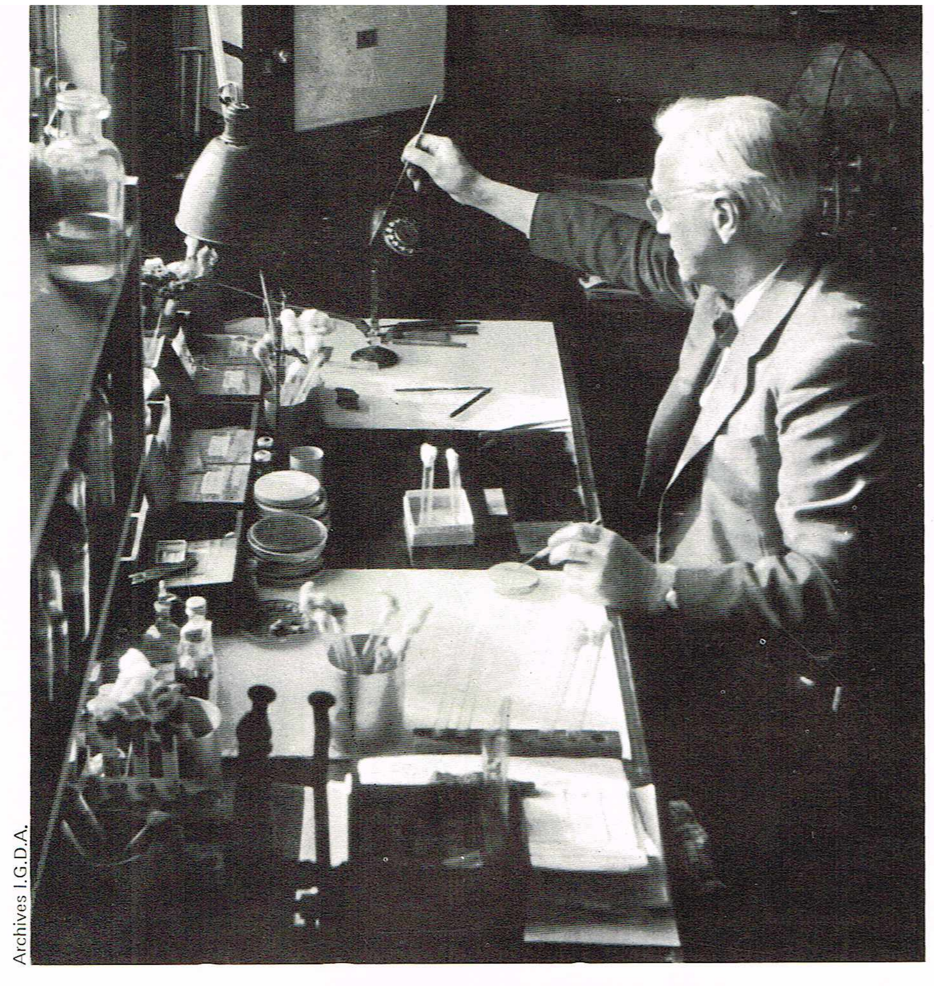
L'**hydralazine** et la **dihydralazine** diminuent partiellement le tonus des centres cérébraux qui règlent la pression artérielle, mais agissent aussi partiellement de manière directe sur les fibres musculaires atérielles. On les utilise par voie orale, à la dose de 50 mg par jour, dans le traitement de l'hypertension essentielle; elles possèdent une action relativement lente et prolongée. Dans les traitements au long cours, elles peuvent donner lieu à des phénomènes toxiques.

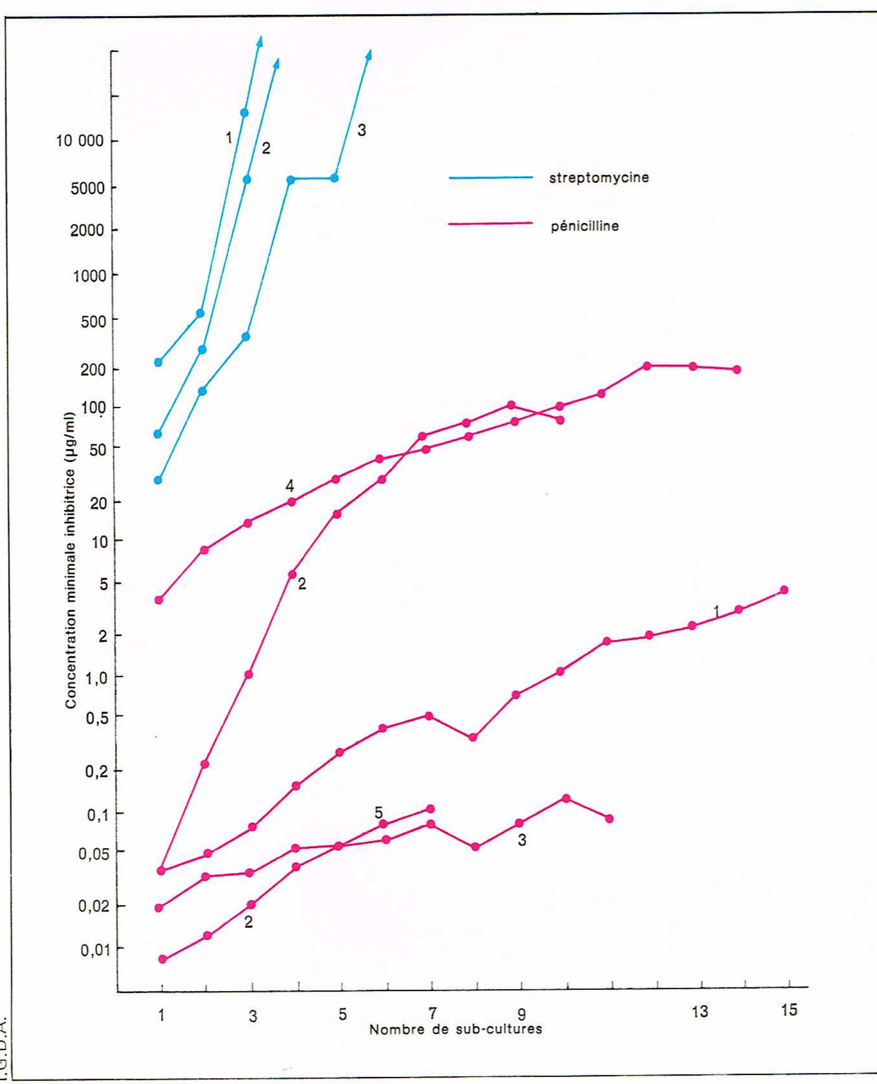
Les graines et les racines de plusieurs plantes appartenant au genre *Veratrum* (famille des Liliacées) renferment différents alcaloïdes stéroïdiques; quelques-uns d'entre eux exercent une action hypotensive très nette ainsi qu'une action typique, dite action « vératrinique » sur les cellules musculaires striées. Un des effets secondaires indésirables de ces produits est de provoquer souvent des vomissements.

La **guanéthidine** et l'**α-méthyldopa** agissent sur le système nerveux sympathique. Selon des mécanismes variables, elles provoquent une diminution de la production de catécholamines au niveau des terminaisons nerveuses sympathiques, et entraînent par là même une réduction du tonus vasculaire et une chute de la pression artérielle. La guanéthidine est administrée à la dose de 10 mg par jour; elle peut provoquer une hypotension orthostatique, tandis que l'α-méthyldopa est administrée à la dose de 250 mg deux fois par jour.

La **clonidine** est un antihypertenseur puissant, et de maniement assez délicat. Son mécanisme d'action est très mal élucidé et il est prescrit à la dose de 150 à 450 microgrammes par jour dans les cas sévères.

Parmi les médications de l'hypertension artérielle, rappelons les *thiazidiques,* que nous avons déjà cités (voir *Diurétiques*) ; l'action hypotensive de ces produits ne semble pas être une conséquence de leur action diurétique, mais le résultat d'une action directe sur les vaisseaux. Les thiazidiques (et surtout l'**hydrochlorothiazide**) sont aujourd'hui largement utilisés dans le traitement d'attaque d'hypertensions relativement modérées, mais sont surtout administrés en association avec les autres hypotenseurs décrits ci-dessus.


Archives I.G.D.A.



I.G.D.A.

Chimiothérapie

Par chimiothérapie, on entend la « destruction sélective, au moyen d'agents chimiques, d'organismes pathogènes à l'intérieur du corps qui les abrite ».

La notion de sélectivité exclut de cette définition la catégorie des désinfectants ; en effet, les désinfectants exercent une action destructrice tant sur les cellules pathogènes que sur celles de l'hôte, et cela dans une égale mesure. En fait, tous les agents chimiothérapiques manifestent eux aussi une certaine toxicité à l'égard de certains types de cellules de l'hôte, mais dans une mesure bien moindre qu'à l'égard des agents pathogènes. Nous reviendrons bientôt sur cette notion fondamentale.

Par contre, cette définition englobe les antiparasitaires, auxquels nous avons consacré un paragraphe spécial, puisque nous réservons le terme d' « agents chimiothérapiques » aux médicaments actifs contre les « infections » provoquées par des parasites unicellulaires ou de dimension encore plus réduite (rickettsies et virus). Le domaine d'action des agents chimiothérapiques est donc aussi vaste que celui des maladies infectieuses. Ces médicaments anti-infectieux seront regroupés en fonction de leur emploi thérapeutique prédominant (par exemple, antipaludéens, antituberculeux, etc.) ou bien (à cause du large domaine d'action propre à quelques-uns d'entre eux) en fonction de leur structure chimique (par exemple, sulfamides et produits arsenicaux) ou de leur origine (par exemple, antibiotiques). Mais avant de décrire les différentes classes de médicaments, nous allons donner un bref aperçu historique de la chimiothérapie.

On ne connaissait au début du siècle que trois véritables agents chimiothérapiques, le mercure, pour le traitement de la syphilis, la poudre d'écorce de quinquina, pour le traitement du paludisme, et l'ipecacuanha, pour la dysenterie amibienne. Cela pouvait paraître surprenant si l'on tient compte des très grands progrès réalisés par la médecine dans les dernières années du XIXe siècle ; en réalité, de très grands savants, comme Pasteur, avaient orienté la recherche vers la prévention et le traitement des maladies infectieuses au moyen de vaccins et de sérums, et ce n'est que lorsque cette page fut tournée que l'attention commença à se tourner vers la « chimie thérapeutique ».

Paul Ehrlich (1854-1915) nota que certains colorants se fixent davantage sur les bactéries que sur les cellules de l'hôte ; il eut alors l'idée de synthétiser un colorant susceptible de se fixer essentiellement sur les cellules pathogènes. Il était erroné de croire qu'il fallait un colorant, mais cela conduisit à la découverte, en 1909, du *3'-3'-diamino-4.4'-dioxyarsénobenzène* **(Salvarsan, Arsfenamine)**, actif contre *Treponema pallidum*, agent pathogène de la syphilis chez l'homme. Ce médicament détrônait le mercure, dont l'indice thérapeutique était trop bas.

Pour chaque agent chimiothérapique, on donne un indice thérapeutique qui en définit l'efficacité : c'est le rapport de la dose léthale moyenne à la dose thérapeutique efficace moyenne, exprimées toutes les deux en mg/kg de poids corporel ; $\frac{DL_{50}}{DT_{50}} = IT$ (ou IC, c'est-à-dire indice chimiothérapique). Plus la dose léthale est élevée et la dose thérapeutique faible, plus la sécurité d'emploi du médicament est grande.

On observe souvent le phénomène de la chimiorésistance, qui constitue l'une des limitations fondamentales à l'emploi des agents chimiothérapiques.

Après avoir réalisé la synthèse du Salvarsan, Ehrlich en améliora les qualités thérapeutiques et en réduisit la toxicité en synthétisant le **Néo-salvarsan** (1912).

En 1920 fut commercialisée la **Germanine** (Bayer 205), active contre la maladie du sommeil ; en 1926 et 1930, la **plasmoquine** et **l'Atébrine**, antipaludéens qui, avec la quinine, ont grandement contribué à la lutte contre le paludisme.

Les sulfamides font leur apparition en 1934 ; le premier a été le **Prontosil**, suivi bientôt par beaucoup d'autres. La préparation du sulfamide ne put bénéficier d'un brevet, ce qui contribua à la très rapide diffusion des médicaments appartenant à cette famille (obtenus en remplaçant un ou deux hydrogènes du groupement $SO_2—NH_2$ par des substituants tels que la pyridine ou la guanidine, etc.).

Les sulfamides constituent encore de nos jours une des familles chimiothérapiques les plus importantes. Ils sont actifs dans un très grand nombre d'infections et sont doués d'une faible toxicité. Les découvertes de la **sulfapyridine** (1938), du **sulfathiazol** (1940) et de la **sulfadiazine** (1941) constituent autant d'étapes fondamentales dans l'évolution de la chimiothérapie.

Enfin, ce fut l'avènement des antibiotiques. Les premières observations concernant la **pénicilline** remontent à 1928 (Fleming), mais il faudra attendre l'année 1941 pour que ce corps connaisse des applications thérapeutiques; à la pénicilline s'ajoutèrent en 1947-1948 la **streptomycine**, l'**auréomycine**, le **chloramphénicol**. Les avantages de cette nouvelle classe de médicaments sont : une activité très élevée, un spectre d'action large et, en général, une toxicité faible. Leur apparition éclipsa les sulfamides; cependant, on devrait tendre aujourd'hui à les employer avec une plus grande réserve, en raison surtout des phénomènes de résistance qu'ils engendrent.

Au cours des dernières années, la recherche scientifique a permis de produire de nouveaux sulfamides « à dosage faible », un grand nombre d'antibiotiques nouveaux, ainsi que les nitrofurannes, très actifs dans le traitement des infections des voies urinaires.

Des progrès importants ont été également accomplis dans les hypothèses sur le mécanisme d'action des agents chimiothérapiques, hypothèses dont certaines ont déjà reçu une confirmation partielle.

La plupart des agents chimiothérapiques agissent en bloquant le métabolisme des germes pathogènes. Ils interviendraient en arrêtant la chaîne enzymatique soit par blocage de certains groupement actifs ou de certains coenzymes, soit par substitution compétitive.

Arrêtons-nous un moment sur le phénomène de la chimiorésistance, qui présente un intérêt théorique et pratique fondamental. Par chimiorésistance on entend le pouvoir caractéristique d'un grand nombre de germes pathogènes de subir des modifications les rendant capables de résister aux médicaments; il s'ensuit que des doses initialement léthales pour un germe donné sont ensuite parfaitement tolérées par celui-ci. Un tel phénomène s'observe tant *in vitro* qu'*in vivo*. On suppose que deux mécanismes interviennent simultanément. D'une part, l'agent chimiothérapique agit sur une « population statistique » : or, à l'intérieur de cette population certains individus subissent des mutations qui les rendent insensibles au médicament; ces individus, devenus résistants, donnent naissance à des souches insensibles dont le développement n'est plus entravé par les souches sensibles, car celles-ci ont été détruites. On voit ainsi se développer une population bactérienne semblable à la première, mais insensible à l'agent chimiothérapique. D'autre part, il est pratiquement démontré que les germes « apprennent » à métaboliser le médicament de manière à éviter son action toxique; ce processus présente de nombreuses analogies avec celui de l'accoutumance, dont nous avons déjà parlé. Dans certains cas, à la suite d'administrations répétées, il s'instaure une véritable « habitude » du germe à l'égard du médicament, à tel point que l'on peut observer de véritables phénomènes d'abstinence de la part des cultures bactériennes lorsque l'administration du médicament est momentanément suspendue. On rencontre même des antibiotiques qui sont des facteurs de croissance pour certaines souches bactériennes. Pour éviter l'apparition des phénomènes de résistance, on recourt généralement à l'emploi de doses élevées, sûrement toxiques pour les germes, et à l'association de deux ou plusieurs agents chimiothérapiques, afin de réduire au minimum la population résistante.

Composés arsenicaux

L'importance de ces substances est plus historique qu'actuelle. Les composés arsenicaux possèdent un spectre d'action assez limité, puisqu'ils ne sont efficaces que contre les tréponèmes (connus plus généralement sous le nom de spirochètes), les trypanosomes et certains types d'amibes. On peut donc les définir comme des antiprotozoaires possédant aussi une action efficace à l'égard des spirochètes, que l'on peut situer à un niveau intermédiaire entre les bactéries et les protozoaires. Ces produits ont contre eux une toxicité élevée; bien que nettement plus faible par rapport aux produits initiaux, celle-ci demeure leur défaut principal.

Le mécanisme d'activité réside probablement dans la réaction entre les groupes thiols (—SH) de certaines protéines enzymatiques du protoplasme du protozoaire avec l'arsenic trivalent. Dans les traitements prolongés, on observe parfois des accidents cutanés, hépatiques, rénaux, cérébraux; ces composés possèdent une toxicité typique vis-à-vis du nerf optique, pouvant entraîner la cécité.

On emploie encore la **triparsamide** ou *p-arséniate sodique de phénylglycylamide*, très active dans la maladie du sommeil *(Trypanosoma gambiense)* et dans certains cas de syphilis nerveuse; la dose est de 1 à 3 g une fois par semaine en traitement prolongé. La **carbazone** possède une action amœbicide intense aussi bien vis-à-vis des amibes libres que des amibes enkystées dans l'intestin, mais non contre les amibes installées dans les organes.

Nous ne ferons que citer les **composés de l'antimoine** et **du bismuth** qui ne sont utilisés aujourd'hui que dans certains cas très isolés.

Autres médicaments actifs contre les protistes

Le fait que les trypanosomes consomment une grande quantité de glucose au cours de leur métabolisme a conduit à effectuer des recherches sur des substances hypoglycémiantes. Ces recherches ont abouti à la découverte de certaines *diamidines aromatiques* douées de propriétés curatives dans les leishmanioses, dans les infections à blastomycètes et à trypanosomes (maladie du sommeil), bien que leur mécanisme d'action ne soit pas celui qu'on avait prévu. On les administre par voie gastro-intestinale ou parentérale.

On citera la **Stilbamidine**, la **propamidine** et la **pentamidine**; les deux dernières, surtout la pentamidine, possèdent l'avantage d'être plus stables et moins toxiques.

Antipaludéens

Le paludisme atteint deux cents à trois cents millions d'individus dans le monde; la mortalité est d'environ 1 %, ce qui signifie qu'au moins deux millions de personnes meurent chaque année des suites directes ou indirectes de cette maladie. Pour combattre ce fléau, on a entrepris de grands travaux d'assainissement des marécages; d'importants moyens ont été également mis en œuvre pour la désinsectisation des zones habitées par *Anopheles maculipennis*, vecteur du plasmode du paludisme; enfin, on a mis au point un grand nombre de médicaments antipaludiques.

On connaît quatre espèces de plasmodes : *Plasmodium vivax* et *P. ovale*, responsables de la fièvre tierce, qui se caractérise par des accès de fièvre tous les deux jours; *P. malariae*, responsable de la fièvre quarte, caractérisée par des accès fébriles tous les trois jours; *P. falciparum*, responsable de la forme maligne ou tropicale, qui est la plus grave.

Le cycle vital complet du parasite pathogène s'accomplit à travers l'homme et le moustique. Chez l'homme, à la suite de l'inoculation par la piqûre d'un moustique femelle, il se produit un cycle de développement asexué dans les tissus, puis un second cycle, toujours asexué, dans le sang, où les parasites se développent à l'intérieur des globules rouges, dont ils provoquent la lyse : c'est à ce moment que se produit la crise fébrile puis le cycle recommence. Au cours du développement dans les globules rouges, des gamétocytes, sexués, naissent (microgamétocytes mâles et macrogamétocytes femelles), mais ceux-ci ne se développent pas à l'intérieur de l'organisme humain. Lorsque l'homme est piqué par un anophèle, les gamétocytes passent dans l'organisme du moustique, où ils se développent selon un cycle sexué, qui aboutit à la formation de sporozoïtes, lesquels se logent dans les glandes salivaires du moustique. Ils sont à nouveau inoculés à l'homme, et le cycle recommence.

L'action des antipaludéens est généralement strictement spécifique et s'exerce en un point précis du cycle asexué. Il est relativement facile d'obtenir des médicaments d'une efficacité absolue contre *Plasmodium falciparum*, puisque le cycle de développement de celui-ci ne comporte qu'une courte phase extraérythrocytaire (au cours de laquelle le parasite est hors d'atteinte du médicament), tandis que les autres formes possèdent un véritable cycle extraérythrocytaire; de ce fait, le malade abrite en permanence des parasites (mérozoïtes) fixés dans les tissus, ce qui explique les rechutes fréquentes.

◀ Page ci-contre, en haut, **Alexander Fleming** *dans son laboratoire; c'est à lui que l'on doit la découverte de la* **pénicilline**, *le premier des antibiotiques.*

◀ Page ci-contre, en bas, diagramme illustrant la chimiorésistance de certains germes à la pénicilline et à la streptomycine (in vitro) : *1, streptocoque groupe B; 2, staphylocoque doré; 3, streptocoque groupe A; 4, entérocoque; 5, pneumocoque type 3.*

Le médicament le plus ancien (il a été importé des « Indes », c'est-à-dire d'Amérique du Sud, vers 1600) est le **quinquina,** constitué par la poudre de l'écorce de différents arbres du genre *Cinchona*. Le principe actif est un alcaloïde, la **quinine,** que l'on trouve également dans l'écorce de ces plantes en même temps que d'autres principes ne possédant pratiquement pas d'action thérapeutique. Cet alcaloïde est un poison protoplasmique possédant un pouvoir schizonticide marqué (il tue les parasites dans la phase asexuée qui se déroule dans le sang).

quinine

Richard Colin

▶ *Formule de la* **quinine,** *principe actif du quinquina, qui est l'antipaludéen le plus ancien. La quinine est un stéréo-isomère de la quinidine (voir page 299).*

On l'administre par voie orale, à la dose de 0,5-1 g par jour, non seulement à titre curatif, mais aussi préventif, afin d'en réaliser la concentration maximale dans le sang au moment où les parasites, sortis des hématies, se trouvent dans la phase amœboïde et sont plus vulnérables. Les formes les plus employées sont essentiellement le sulfate et le chlorhydrate de quinine.

Quelques-uns parmi les plus importants antipaludéens de synthèse conservent dans leur molécule le squelette fondamental de la quinine, c'est-à-dire la *structure quinoléinique*.

structure quinoléinique

Richard Colin

▶ *La* **structure quinoléinique,** *squelette fondamental de la quinine.*

Telles sont les amino-4-quinoléines, dont la plus importante est la **chloroquine,** et les amino-8-quinoléines, dont la **primaquine** offre une importance comparable à la substance précédente.

La primaquine est très active contre les formes asexuées mais extraérythrocytaires ; elle est gaméticide dans toutes les formes de paludisme et constitue le médicament le plus employé dans le traitement de la fièvre tierce bénigne ; la cure (à la dose de 10-20 mg par jour, sous forme de phosphate) doit être poursuivie pendant deux semaines. Elle est souvent associée à la chloroquine, en raison des remarquables propriétés schizonticides de ce corps ; la dose de chloroquine (sous forme de biphosphate) est d'environ 2,5 g répartis sur trois jours et administrés par voie orale. La chloroquine et la primaquine ont une toxicité faible, tandis que leur activité, surtout en ce qui concerne la chloroquine, est très élevée. En associant, dans l'esprit, une molécule de primaquine et une molécule de chloroquine, on obtient une molécule nouvelle, la **quinacrine,** préparée en 1932 et encore utilisée. Ce corps possède une action schizonticide analogue à celle de la quinine, autrement dit, il provoque la sédation des accès fébriles mais ne guérit pas la maladie. Faiblement toxique, la quinacrine est administrée à la dose de 200 mg par jour, par voie orale, à titre curatif et préventif des accès fébriles.

Un autre antipaludéen important est la **Paludrine,** que sa formule chimique situe parmi les dérivés de la guanidine. La Paludrine possède un pouvoir schizonticide intense ; elle est active aussi bien sur les formes intra- qu'extraérythrocytaires et aussi contre les formes sexuées qui ne sont pas contaminantes pour le moustique. Très peu toxique, on l'administre, par voie orale, à une dose voisine de 100 mg par jour à titre prophylactique, et de 300 mg par jour dans le traitement de la crise aiguë.

Amœbicides

On connaît plusieurs types de dysenteries, mais la forme la plus grave est sans doute l'amibiase intestinale ou dysenterie amibienne, provoquée par un rhizopode, *Entamoeba histolytica,* qui se présente sous deux aspects : trophozoïte et kyste. L'infection, à point de départ intestinal, essaime ensuite dans différents organes ; elle peut ne donner lieu à aucun trouble, mais aboutit souvent à la forme dysentérique. Pour le traitement des seules formes intestinales, on utilise la **carbazone** (déjà citée) et certains antibiotiques **(tétracyclines** et **bacitracine),** dont nous traiterons plus loin, tandis que, pour l'éradication des parasites localisés dans les organes internes, on administre la chloroquine, comme adjuvant, et le principe actif de la racine d'ipecacuanha, l'**émétine,** qui possède une action amœbicide spécifique. On l'administre sous forme de chlorhydrate, par voie sous-cutanée, à la dose d'environ 10 mg par kg de poids, dose qu'il ne faut pas dépasser en raison de la toxicité élevée de cette substance.

Sulfamides

Nous allons passer d'une famille « thérapeutique » à une famille « chimique » dont les composants, qui présentent de très grandes analogies chimiques, ont un domaine d'action très vaste. Du point de vue chimique, les sulfamides sont tous des dérivés du *sulfanilamide,* qui est l'amide de l'acide sulfanilique, c'est-à-dire de l'acide paraaminobenzènesulfonique.

Pour le chimiste, il est très intéressant de noter que seules les substances dont les groupements amine et sulfonamide sont en position *para* possèdent une activité, tandis que les composés en *méta* et *ortho* sont totalement inactifs.

Un des hydrogène de la fonction amide est souvent substitué par un ensemble hétérocyclique, la fonction amine demeurant libre.

Le spectre d'action des sulfamides antibactériens est très vaste. Les sulfamides sont actifs sur les cocci- et diplocoques Gram positifs, les diplocoques et les bacilles Gram négatifs, certains gros virus ; leur action est plus marquée contre le streptocoque hémolytique, de nombreuses souches de staphylocoques, le pneumocoque, le méningocoque, le gonocoque et bien d'autres, comme *Bacillus anthracis, Klebsiella granulomatis, Neisseria gonorrhoeae, Pasteurella paestis* et *Vibrio cholerae ;* en revanche, ils sont peu actifs vis-à-vis des *Clostridium,* des entérocoques et autres. Enfin, sont insensibles à leur action les tréponèmes, les rickettsies, les protozoaires et les virus.

En conséquence, les sulfamides sont largement employés dans le traitement de la dysenterie bacillaire (provoquée par *Shigella dysenteriae*), dans la méningite à méningocoque, dans de nombreuses affections oculaires, par exemple le trachome, dans le chancre mou *(Haemophilus ducreyi)* et dans diverses affections des voies urinaires *(Proteus vulgaris, Aerobacter aerogenes).*

Les sulfamides se révèlent également très utiles associés avec des antibiotiques de différents types, par exemple dans le traitement de nombreuses affections à staphylocoques, d'un grand nombre de formes de méningites et pneumonies à pneumocoque et à *Klebsiella pneumoniae,* des otites et des mastoïdites, de l'érysipèle, des péritonites, des septicémies, de différentes formes d'affections intestinales (par exemple, celles dues à *Escherichia coli*), des actinomycoses *(Actinomyces bovis),* de la peste bubonique *(Yersinia pestis),* la fièvre de Malte (différents types de *Brucellae*), du choléra *(Vibrio cholerae)* et du chancre syphilitique.

A une faible concentration, les sulfamides exercent une action bactériostatique, tandis qu'à une concentration élevée, ils exercent aussi une action bactéricide, qui dépend toutefois de l'importance de la population bactérienne. L'effet bactéricide s'exerce surtout lors de la phase de prolifération ; aux fins thérapeutiques, c'est la concentration sanguine en sulfamides qui est importante.

Leur activité thérapeutique se caractérise par des indices thérapeutiques très élevés (ce qui correspond à une toxicité très faible) ; on note cependant avec une certaine fréquence des manifestations d'intolérance sans gravité, telles que nausées, vomissements, céphalées, etc. ; beaucoup plus grave est le phénomène de la cristallurie qui peut parfois survenir et qui est la précipitation de

cristaux de sulfamides, peu solubles, dans les tubules rénaux, entraînant un blocage rénal pouvant aboutir à la mort; l'alcalinisation des urines augmente la solubilité des sulfamides. Autre inconvénient : ils engendrent facilement la chimiorésistance des germes, résistance parfois croisée entre différents constituants du groupe, à tel point que certaines maladies (comme la gonococcie) ne sont plus traitées par les sulfamides.

En traitement d'attaque, on utilise des doses élevées (comme pour les antibiotiques) afin d'obtenir des résultats sûrs. La voie normale d'administration est la voie orale ; le temps d'assimilation et le pourcentage de produit assimilé dépendent du type de substance. Certains médicaments ne sont pratiquement pas absorbés et sont, de ce fait, utilisés uniquement pour le traitement d'affections intestinales **(sulfaguanidine) ;** les autres passent dans la circulation sanguine avec une vitesse variable : ainsi, on note une concentration maximale dans le sang deux heures après l'administration pour la sulfadiméthyne, six heures après pour la sulfadiazine. Dans le sang, une fraction du médicament se fixe de manière instable à certaines protéines, tandis qu'une autre fraction est acétylée sur le radical amine dans le foie. L'élimination s'effectue par voie urinaire, en un temps qui varie de quelques heures à quelques jours. Certains produits qui se caractérisent par une élimination plus rapide, comme le **sulfa-isooxazol,** sont employés comme désinfectants des voies urinaires. La dose oscille autour de 6 g par jour, administrés en comprimés de 0,5 g pendant plusieurs jours ; la concentration sanguine doit varier entre 5 et 20 mg/ml.

Les premiers sulfamides utilisés ont été la **sulfapyridine,** abandonnée à cause de ses effets secondaires, et le **sulfathiazol.** On découvrit ensuite la **sulfadiazine,** la **sulfamérazine** et la **sulfaméthazine.**

Plus récemment, on a mis au point ce qu'on appelle les *sulfamides à action prolongée* ou *sulfamides retard,* qui se caractérisent essentiellement par une absorption rapide et surtout par une élimination lente. Ces composés **(sulfaméthoxypyridazine** et **sulfaphénylpyrazole)** permettent des traitements avec une seule prise quotidienne.

Les sulfamides actifs contre les infections intestinales constituent un groupe à part : ce sont le **succinylsulfathiazol** et le **phtalylsulfathiazol.** Ces corps ne sont pas absorbés, mais subissent, dans le tube digestif, une lente scission qui aboutit à la séparation du groupement acide et à la restauration du groupement amine et de l'activité chimiothérapique. La **sulfaguanidine** est également réservée à l'usage intestinal.

Les sulfamides de ce dernier groupe sont administrés en même temps que les vitamines B et K, élaborées normalement par la flore intestinale, que ces sulfamides détruisent.

On possède maintenant suffisamment de données pour asseoir une *théorie du mécanisme d'action antibactérienne* des sulfamides. On sait que les sulfamides sont des analogues structuraux de l'acide paraaminobenzoïque. Ils empêchent, par inhibition compétitive avec ce dernier, la synthèse de l'acide folique, lequel est indispensable à la formation des bases puriques entrant dans la composition des nucléoprotéines et pour les réactions de transméthylation.

Nitrofurannes

Les nitrofurannes sont des composés dont la formule comprend un noyau furanne substitué par un groupement nitré ($-NO_2$) en position 2 et une chaîne latérale de nature variable en position 5. Ces produits, récemment synthétisés, sont doués d'un pouvoir bactéricide élevé vis-à-vis des bacilles Gram positifs et Gram négatifs. On les utilise comme désinfectants des voies urinaires, administrés par voie orale (environ 10 mg/kg par jour).

Les nitrofurannes sont indiqués dans le traitement des infections par *Escherichia coli,* par *Proteus vulgaris* et *Pseudomonas aeruginosa,* surtout lorsque les autres agents chimiothérapiques se sont révélés inefficaces, puisque ces composés agissent sur le métabolisme bactérien d'une manière probablement toute différente.

Antibiotiques

Regroupés par quelques auteurs sous le vocable plus approprié d'« antibactériens d'origine microbienne », les antibiotiques sont en effet des substances élaborées par des micro-organismes et possédant le pouvoir d'inhiber le développement ou de tuer les cultures d'une ou plusieurs souches d'autres bactéries ou micro-organismes, notamment de souches responsables de maladies infectieuses chez l'homme ou les animaux. Certains micro-organismes sont capables d'inhiber le développement de certains autres. Ce phénomène, auquel on a donné le nom d'*antibiose* par opposition à *symbiose,* est à l'origine du terme « antibiotique » qui sert à définir des substances douées d'un tel effet.

▼ *A gauche, diagramme illustrant l'action sur le streptocoque du* **sulfanilamide** *utilisé en concentrations diverses (mg/100 ml). A droite, tableau des principaux* **sulfamides.**

log (nombre de bactéries)
contrôle
0,03‰
1,5‰
heures
I.G.D.A.

SULFAMIDES

sulfathiazol
sulfapyridine
sulfadiazine
sulfamérazine
sulfaméthazine
sulfaméthoxypyridazine
sulfaphénylpyrazole
sulfaguanidine
sulfadiméthyl
succinylsulfathiazol
phtalylsulfathiazol

I.G.D.A.

PÉNICILLINES

PÉNICILLINES NATURELLES

pénicilline F (Δ2-pentényIpénicilline)

pénicilline K (n-heptylpénicilline)

pénicilline G (benzylpénicilline)
produit de base

pénicilline X (P- -hydroxybenzylpénicilline)

PÉNICILLINES SEMI-SYNTHÉTIQUES

pénicilline O (alkylmercaptométhylpénicilline)

pénicilline V (phénoxyméthylpénicilline)

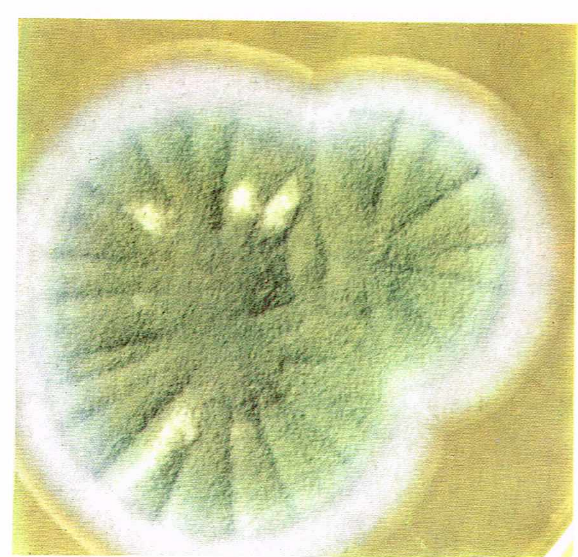
PÉNICILLINES RETARD

pénicilline G procaïnique
(sel de la pénicilline G avec la procaïne)

Bicilline
(sel de la pénicilline G avec N,N'-dibenzyléthylènediamine)

I.G.D.A.

▲ *Tableau des différentes* pénicillines.



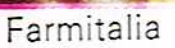
▶ Penicillium chrysogenum. *En enrichissant les cultures de ce* Penicillium *avec des précurseurs appropriés, on obtient la* pénicilline.

Archives I.G.D.A.

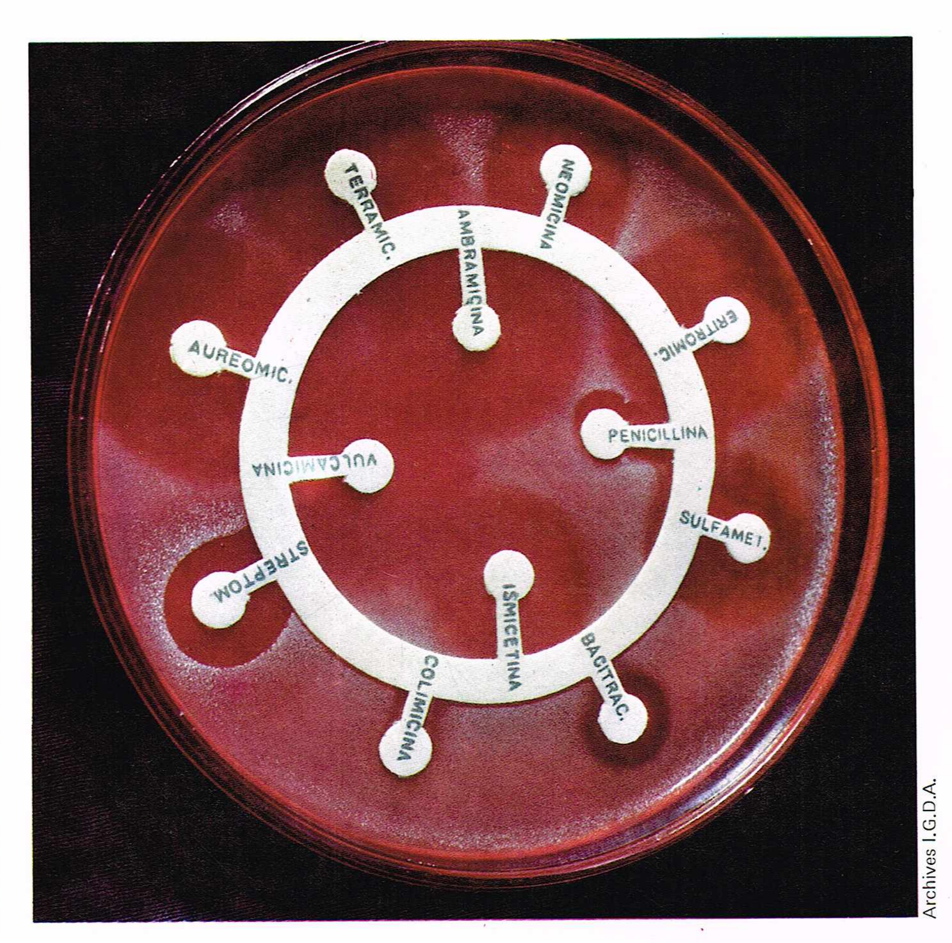
La plupart des antibiotiques sont préparés, encore de nos jours, au moyen de cultures de micro-organismes appropriés sur des milieux spéciaux ; en modifiant légèrement les milieux de culture, en fournissant des substances de base légèrement différentes, on obtient des antibiotiques d'une même souche mais qui diffèrent par quelques détails secondaires, qui laissent intacte la structure active, porteuse des propriétés chimiothérapiques ; seuls sont modifiés des groupements fonctionnels non essentiels ou des chaînes latérales, ce qui aboutit à l'élaboration de produits plus facilement absorbés et moins toxiques. C'est pour ces mêmes raisons que de nombreux antibiotiques actuels sont préparés par hémisynthèse, c'est-à-dire en modifiant par voie chimique des substances obtenues par voie fermentaire. Le seul antibiotique initialement isolé des cultures et produit aujourd'hui par synthèse, en raison de sa structure simple, est le chloramphénicol. Pour les cultures, on utilise différentes espèces d'actinomycètes et de moisissures ainsi que certaines bactéries.

Par rapport aux sulfamides, les antibiotiques présentent des structures chimiques très variées, ce qui laisse deviner des mécanismes d'action fondamentalement différents. L'action des antibiotiques s'exerce dans un domaine thérapeutique très large, qui recouvre presque entièrement





Farmitalia



Archives I.G.D.A.

▲ *A gauche, préparation de gélules d'***Ampicilline,** *pénicilline semi-synthétique à large spectre d'action. A droite, boîte de Pétri montrant les zones d'inhibition de différents antibiotiques.*

celui des sulfamides et s'étend aussi à d'autres maladies qui, jusqu'à la découverte de ces médicaments, n'étaient pas curables, sinon de manière symptomatique. Certains antibiotiques manifestent des activités antiprotozoaires, antimycotiques et même, modérément, antinéoplasiques (par exemple, l'actinomycine). Cependant, certaines infections à leishmanies, à trypanosomes et à sporozoaires (par exemple la malaria et la maladie du sommeil) restent exclues du champ d'action des antibiotiques. Isolément considérés, les différents antibiotiques peuvent avoir un spectre d'action relativement étroit (par exemple, l'érythromycine n'est active que vis-à-vis des germes Gram positifs) ou bien aussi vaste que celui de la famille tout entière (par exemple, le chloramphénicol).

La principale voie d'administration est la voie intramusculaire, suivie par la voie orale. En fonction de l'antibiotique et de la maladie à traiter, on peut utiliser parfois la voie intraveineuse ou intrarachidienne. La métabolisation et l'élimination dépendent de la nature du médicament.

Une antibiothérapie efficace doit viser à maintenir à l'endroit de l'infection une concentration suffisante de substance active.

Le fait de savoir que tel antibiotique est actif *in vitro* sur le germe à éliminer (antibiogramme) est nécessaire mais non suffisant pour établir un traitement rationnel. Encore faut-il savoir si le métabolisme de l'antibiotique permet à ce dernier d'atteindre les germes dans une localisation déterminée (par exemple, un antibiotique ne traversant pas la barrière méningée sera absolument inefficace contre un germe sensible responsable d'une méningite, en cas d'administration par voie générale).

Ces médicaments ont généralement une activité bactériostatique mais quelques-uns aussi une action bactéricide ; la toxicité est souvent très faible ou pratiquement absente, avantage qui trouve sa contrepartie dans une chimiorésistance d'installation facile ; naturellement, celle-ci dépend non seulement du médicament mais aussi du germe pathogène traité.

Le premier antibiotique, dans l'ordre chronologique, et probablement aussi dans l'ordre d'importance, est la **pénicilline,** constituée d'un mélange de substances semblables élaborées par certaines souches de *Penicillium notatum* et *Penicillium chrysogenum*. Les différentes pénicillines présentent des structures chimiques très voisines qui ne diffèrent que par la chaîne latérale.

La plus importante et la plus largement employée est la **pénicilline G.** Elle doit être dissoute extemporanément, car elle est peu stable en solution ; on l'administre essentiellement par voie intramusculaire en raison de son absorption médiocre par voie orale (un autre inconvénient de ce produit est son élimination trop rapide).

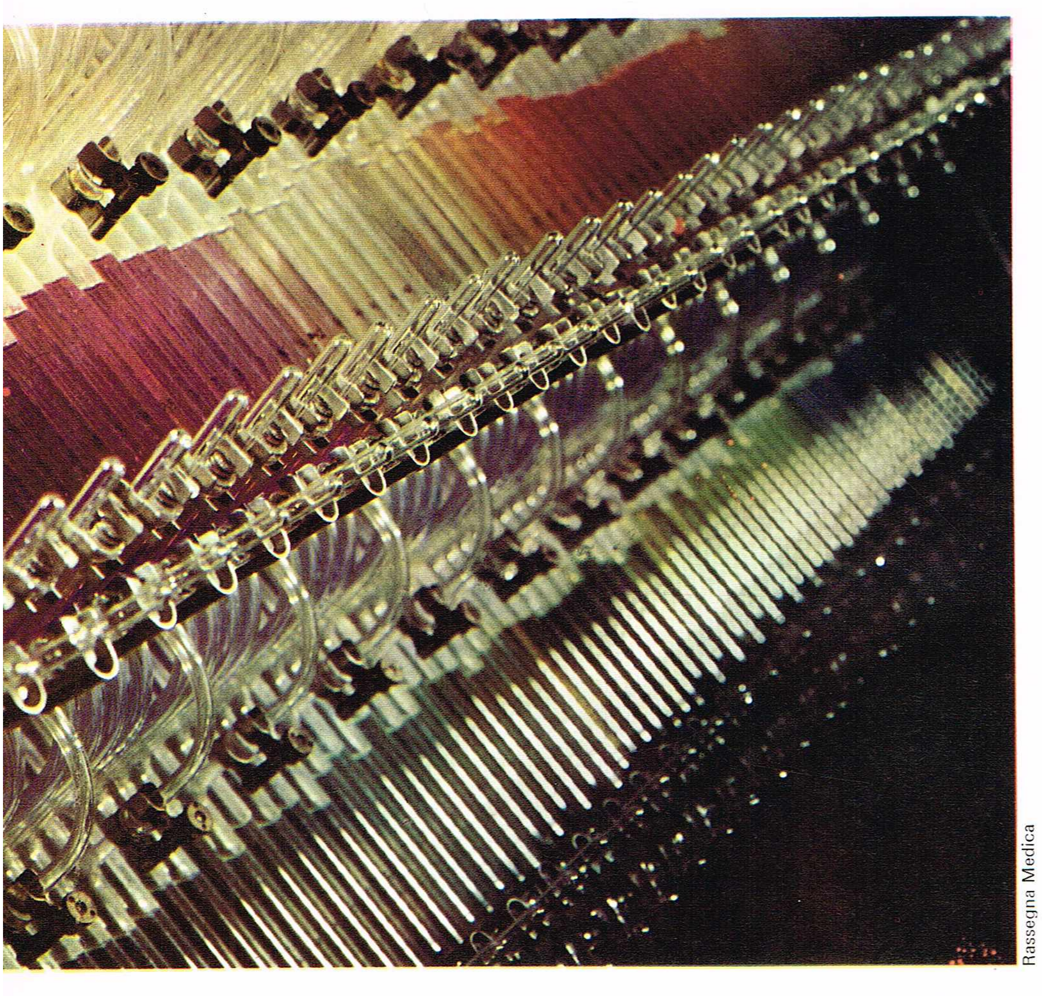
On a mis au point des *pénicillines retard,* caractérisées par le fait que la pénicilline (qui est un acide) est amidifiée par des amines diverses. Ces composés sont lentement hydrolysés dans l'organisme et libèrent la pénicilline G, qui est le composant actif. Pour obtenir un effet retard, on a utilisé aussi des composés tels que le **caronamide** et le **probénécide,** qui retardent l'excrétion de la pénicilline par voie rénale, principale voie d'élimination. La pénicilline G est parfaitement adaptée comme topique, sur des plaies, des blessures, des abcès superficiels et, enfin, pour des injections locales. Les doses habituelles de pénicilline sont de quelques millions d'unités par jour, administrées par voie intramusculaire, réparties en plusieurs injections lorsqu'il s'agit de la pénicilline G.

Les plus importantes des pénicillines utilisées actuellement, qualitativement et quantitativement, sont hémisynthétiques. Elles sont préparées dans le quadruple but d'élargir le spectre microbien, d'obtenir des produits actifs *per os,* de diminuer les phénomènes d'allergie et d'accroître la résistance à la pénicillinase. Parmi celles-ci, l'**Ampicilline** est de loin la plus utilisée.

Ampicilline

Richard Colin

◄ *Formule de l'***Ampicilline ;** *c'est, de loin, la pénicilline la plus utilisée.*



Rassegna Medica

▲ *A gauche, détail d'un* appareil de Graig *à contre-courant pour la préparation des antibiotiques. Cet appareil permet la séparation de substances possédant des caractéristiques physico-chimiques très voisines, et en particulier, d'antibiotiques appartenant à la même classe. On peut ainsi isoler des composés dont les molécules ne présentent que de très légères différences de structure. A droite, en haut, formule du* chloramphénicol, *antibiotique important en raison de son large spectre d'action et de sa toxicité relativement faible.*

▶ *Ci-contre, formules de trois tétracyclines à action analogue :* l'Auréomycine, *la* Tétracycline *et la* Terramycine.

La concentration sanguine active est d'environ 1 U.I./cm^3, mais elle dépend dans une large mesure du type d'infection, de l'apparition d'une résistance (relativement fréquente, comme nous l'avons déjà dit, etc.).

En traitement oral, on recourt à la **pénicilline V,** semi-synthétique, obtenue en introduisant dans les cultures de *Penicillium chrysogenum* des aliments appropriés.

Les pénicillines sont très efficaces dans le traitement des pneumonies à pneumocoques, de la gonococcie, de la syphillis (dans ce cas, on n'observe pas de phénomènes de résistance), de la gangrène gazeuse, de l'actinomycose.

De structure proche des pénicillines, les **Céphalosporines** sont apparues en thérapeutique vers les années 1960. Leur spectre est assez semblable à celui des pénicillines. Leur principal avantage réside dans le moindre risque d'allergie qu'elles présentent.

Le **chloramphénicol** est un antibiotique important, en raison de son large spectre d'action, de son activité élevée, de sa toxicité relativement faible et de la rareté des phénomènes de résistance ; il est donc largement utilisé en thérapeutique. On l'obtient à partir de cultures de *Streptomyces venuzuelae,* mais on le produit aujourd'hui synthétiquement, à un prix économique. Dans le chloramphénicol (D(—)—thréo, 2—dichloracétamide—1*p*—nitrophényl1, 3—propanediol), la présence de deux atomes de carbone asymétriques donne quatre formes optiquement actives, mais seule la forme thréo-lévogyre est active pharmacologiquement et le produit de synthèse, racémique, doit être séparé en ses deux composants.

Le chloramphénicol a un large spectre d'action contre les bacilles Gram positifs et négatifs, les rickettsies, les spirochètes et quelques gros virus ; par conséquent, il a les mêmes emplois que la pénicilline et agit contre les germes pénicillinorésistants (rickettsies, virus, staphylocoques résistant aux pénicillines). Il est employé dans le traitement de la typhoïde, dont il constitue le médicament d'élection, contre la brucellose, la syphilis et toutes les maladies dont les germes sont devenus pénicillino-résistants.

chloramphénicol

Richard Colin

On l'administre par voie orale (à la dose de 50 mg/kg/jour) en prises séparées généralement par un intervalle de six heures. L'absorption est à peu près totale et l'élimination s'effectue par les voies biliaires avec réabsorption intestinale ; la plus grande partie du médicament est ainsi éliminée uniquement par voie urinaire. Le chloramphénicol a provoqué des accidents mortels d'agranulocytose et d'aplasie médullaire ; son utilisation doit donc être strictement surveillée.

Les **tétracyclines** possèdent une structure chimique dérivée d'un squelette fondamental unique (structure naphtacénique). Comme le chloramphénicol, ce sont des antibiotiques à large spectre d'action, puisqu'elles sont actives sur un grand nombre de germes pathogènes, bacilles Gram positifs et négatifs, bactéries et cocci de nombreuses familles, spirochètes, rickettsies, certains gros virus, certains types de champignons (actinomycètes), certains protistes (par exemple l'amibe) et certains vers parasites (oxyures). Le spectre d'action, très voisin de celui du chloramphénicol, est toutefois plus large.

Il peut s'instaurer une résistance croisée entre les différentes tétracyclines connues. La toxicité est modérée, mais on observe des phénomènes d'intolérance. Les trois composés, l'**Auréomycine,** la **Tétracycline,** la **Terramycine,** exercent une action analogue.

Tétracycline

Auréomycine(chlortétracycline)

Terramycine (oxytétracycline)

Richard Colin

On les administre par voie orale, en capsules de 250-750 mg toutes les six heures. Les indications de la tétracycline sont les mêmes que celles que nous avons indiquées pour le chloramphénicol. En outre, elles sont efficaces

dans la gangrène gazeuse, l'actinomycose, la diphtérie et le tétanos, la coqueluche, le typhus, la dysenterie bacillaire, la fièvre de Malte, le choléra, la peste bubonique, les leishmanioses et la dysenterie amibienne. Elles sont contre-indiquées chez la femme enceinte.

La **tyrothricine** est élaborée par *Bacillus brevis ;* elle se compose de deux éléments actifs, la *gramicidine* et la *tyrocidine,* toutes les deux à structure polypeptidique. Le spectre d'action est analogue à celui de la pénicilline, mais sa haute toxicité limite l'emploi de cet antibiotique à des applications topiques (pommades) dans les infections de la peau et des muqueuses, et à un usage local contre certaines affections des voies aériennes supérieures, sous forme de pastilles par exemple.

Les **polymyxines** sont des polypeptides ; on en connaît cinq, élaborées par *Bacillus polymyxa* et désignées par les lettres A, B, C, D, E. Elles ne possèdent qu'une action bactéricide et uniquement contre les bacilles Gram négatifs ; elles sont totalement inactives vis-à-vis des bacilles Gram positifs. On les administre par voie intramusculaire et leur élimination est assez lente ; toutefois, dans le traitement des infections intestinales, l'administration a lieu par voie orale. Elles possèdent une certaine toxicité sur le système nerveux et le rein. On les utilise dans le traitement de la méningite grippale, des infections sanguines à bacilles Gram négatifs, dans les infections urinaires par *Escherichia coli* et *Aerobacter aerogenes,* dans la dysenterie bacillaire, le typhus et surtout dans les infections des voies urinaires provoquées par *Pseudomonas aeruginosa,* qui répondent mal à tous les autres antibiotiques.

L'**érythromycine** est élaborée par *Streptomyces erythreus.* Elle exerce une action semblable à celle de la pénicilline, sa tolérance est excellente, sa toxicité faible, mais on note facilement des phénomènes de résistance. Comme la pénicilline, elle est employée dans le traitement d'infections dues à des souches pénicillinorésistantes et, à la différence de la pénicilline, dans la trypanosomiase et dans la toxoplasmose, avec des résultats non entièrement satisfaisants.

On l'administre par voie orale, à la dose de 300 mg 4 fois par jour.

érythromycine

Richard Colin

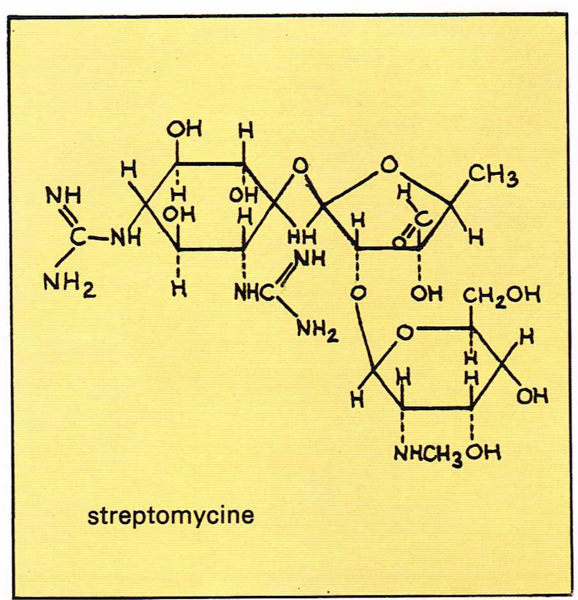
◀ *Formule de l'érythromycine ; sa tolérance est excellente, sa toxicité faible.*

Antibiotiques antituberculeux

La science moderne a permis de vaincre presque complètement le fléau social qu'était la tuberculose, ou tout au moins d'en réduire les dimensions à celles d'une maladie certes grave mais que l'on peut soigner avec succès. L'avènement des chimiothérapiques, en effet, a entraîné une baisse spectaculaire de la mortalité.

A cause de certaines caractéristiques particulières (faible perméabilité de la membrane cellulaire, faible vitesse de reproduction), *Mycobacterium tuberculosis* n'est attaqué que par quelques médicaments spécifiques ; quelques-uns d'entre eux sont des antibiotiques, et nous allons les décrire ci-après, d'autres ne le sont pas, et nous en traiterons plus loin. Alors que les antibiotiques antituberculeux ont un spectre d'action plus large, l'activité des autres chimiothérapiques antituberculeux est hautement spécifique.

La **streptomycine** est élaborée par *Streptomyces griseus.* En transformant le groupement $-\mathrm{C}\begin{smallmatrix} \diagup \mathrm{H} \\ \diagdown \mathrm{O} \end{smallmatrix}$ du noyau pentagonal en un groupement $-CH_2OH$, on obtient la dihydrostreptomycine, qui offre quelques avantages, par exemple une plus grande stabilité ; on emploie souvent des préparations constituées par un mélange de streptomycine et de dihydrostreptomycine. Le spectre d'action englobe les germes Gram positifs, plus les mycobactéries de la lèpre et de la tuberculose. Les phénomènes de résistance sont fréquents.



Richard Colin

◀ *Formule de la streptomycine ; son spectre d'action englobe les germes Gram positif et les mycobactéries de la lèpre et de la tuberculose.*

La streptomycine possède une action bactériostatique assez satisfaisante, et, à doses élevées, une action bactéricide. On l'administre par voie intramusculaire, puisqu'elle est faiblement absorbée par les muqueuses gastro-intestinales, à la dose de 0,2-0,5 g par jour, en cinq ou six prises, sous forme de sulfate de streptomycine et/ou de dihydrostreptomycine ; normalement, les deux corps sont associés dans le traitement. Elle est relativement toxique, en particulier vis-à-vis du nerf auditif et vestibulaire, ce qui peut provoquer des phénomènes d'hypoacousie et des troubles de l'équilibre.

La **viomycine** a une structure polypeptidique, où l'on observe des groupes guanidine $-\mathrm{NH}-\mathrm{C}\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\diagup \mathrm{NH} \\ \diagdown \mathrm{NH_2} \end{smallmatrix}$ présents aussi dans la streptomycine. La fréquence des phénomènes de résistance et leur rapide apparition sont comparables à celles de la streptomycine. Son action, de mécanisme inconnu, s'exerce typiquement sur le bacille tuberculeux. Elle est employée, à cause de sa toxicité, uniquement lorsqu'on ne peut utiliser d'autres agents chimiothérapiques ; on l'administre uniquement par voie intramusculaire, sous forme de sulfate.

La **rifampycine,** nouvellement apparue, est largement employée.

Chimiothérapiques antituberculeux

L'**isoniazide** est l'hydrazide de l'acide isonicotinique. Son activité est très élevée uniquement à l'égard des mycobactéries (action bactériostatique et bactéricide) ; sa toxicité est faible et son absorption par voie gastro-intestinale assez bonne (dose : 150 mg/jour). A côté de ses remarquables propriétés, on note l'inconvénient d'une résistance d'apparition facile, raison pour laquelle l'isoniazide est utilisée dans le traitement d'attaque et est ensuite associée à la streptomycine et aux autres agents chimiothérapiques.

ANTIMÉTABOLITES

acide folique — glutamine — adénine — uracile

aminoptérine — azasérine — 6-mercaptopurine — 5-fluoro-uracile

I.G.D.A.

▲ *Tableau des principaux antimétabolites. En haut, les métabolites; en bas, les médicaments : les flèches indiquent les endroits des molécules qui sont modifiés pour passer du métabolite au médicament.*

L'**acide para-aminosalicylique** (P.A.S.) est moins actif que la streptomycine et l'isoniazide, mais possède le grand avantage d'une très faible toxicité; non seulement il ne provoque pas facilement de résistance, mais retarde l'apparition de celle-ci à l'égard de la streptomycine et de l'isoniazide. Il a été très utilisé (administré par voie orale en 4 ou 5 doses journalières de 2-4 g) sous forme de sel de sodium ou de calcium, en association avec les autres médicaments. Son action est hautement spécifique à l'égard des mycobactéries tuberculeuses. Le mécanisme d'action est semblable à celui des sulfamides, puisque ce médicament intervient probablement dans le métabolisme de l'acide *p*—amino-benzoïque.

COOH, OH, NH_2 — acide para-aminosalicylique (P.A.S.)

Richard Colin

▶ *Formule de l'*acide para-aminosalicylique (P.A.S.) *dont l'action est hautement spécifique à l'égard des mycobactéries tuberculeuses.*

L'**éthambutol** est l'isomère dextrogyre du dihydroxyméthyl 3-8 diaza 4-7 décane. C'est un antituberculeux majeur donnant lieu à relativement peu de phénomènes de résistance, bien toléré et provoquant très rarement des signes de toxicité oculaire. Il est utilisé à la dose de 1 à 2 g par jour, le plus souvent associé à d'autres antituberculeux et en particulier l'isoniazide.

Le traitement typique de la tuberculose pulmonaire est constitué par l'administration au long cours d'associations d'isoniazide, de rifampycine et d'éthambutol.

$CH_2OH-CH(CH_2CH_3)-NH-CH_2-CH_2-NH-CH(CH_2CH_3)-CH_2OH$

éthambutol

Richard Colin

▶ *Formule de l'*éthambutol*; c'est un antituberculeux majeur, bien toléré et provoquant très rarement des signes de toxicité oculaire.*

Antimitotiques

On range habituellement parmi les agents chimiothérapiques les médicaments avec lesquels on tente de traiter les néoplasies; ces substances devraient être dotées d'une activité sélective à l'égard des cellules cancéreuses et être inoffensives pour les cellules normales. Ce qui caractérise les formations tumorales est la rapidité avec laquelle les cellules se multiplient, rapidité d'autant plus grande que la forme néoplasique est plus maligne. En conséquence, l'intérêt des pharmacologues s'est toujours tourné vers l'étude d'antibiotiques susceptibles d'exercer leur action uniquement ou essentiellement sur les cellules néoplasiques. Mais la division cellulaire est un processus très complexe et très délicat, ce qui explique le fait que de nombreuses substances aux mécanismes d'action fort différents aient pu montrer une certaine activité antimitotique.

Le premier groupe de substances comprend les **antimétabolites,** très semblables aux métabolites indispensables à la vie de la cellule. De ce fait, ils sont susceptibles de remplacer ces derniers par substitution compétitive, bloquant ainsi le développement cellulaire. Ces substances ont pour inconvénient une faible spécificité : en effet, elles provoquent des dommages considérables à toutes les cellules de l'organisme en phase de multiplication active, et souvent ces dommages sont plus graves que le bénéfice attendu de la réduction de la néoplasie.

Un deuxième groupe de substances est constitué par les **agents alkylants** *(moutardes à l'azote)*. Ces composés agissent en dénaturant l'A.D.N., rendant impossibles la duplication et, par conséquent, la mitose. Mais leur action n'est pas spécifique et ils se révèlent léthaux pour toutes les cellules qui, comme les cellules néoplasiques, sont en phase de multiplication active; on les emploie surtout dans les néoplasies touchant les ganglions lymphatiques et les organes hématopoïétiques; les graves dommages qu'ils entraînent pour les tissus normaux de l'organisme en limitent les possibilités d'application. Les **nitroso-urées** sont également utilisées (C.C.N.U., D.C.N.U.).

Parmi les antimitotiques, on compte quelques **alcaloïdes,** aux structures diverses; tous, dans une plus ou moins grande mesure, bloquent la multiplication cellulaire. Le plus anciennement connu est la **colchicine** (alcaloïde du colchique); mais, en dépit des nombreuses tentatives faites, cet alcaloïde ne présente aucun intérêt dans le traitement des néoplasies à cause de sa toxicité élevée. La **podophyllotoxine,** alcaloïde de *Podophyllum peltatum,* parvient à inhiber le développement de tumeurs expérimentales chez l'animal, mais les conclusions de ces expériences ont été jusqu'à présent décourageantes. Parmi les composés plus récents, la **vinblastine** et la **vincristine,** extraites de la pervenche de Madagascar *(Catharanthus roseus),* ont montré une certaine activité dans différentes formes de leucémies. L'**ellipticine** est un autre alcaloïde actif.

Au nombre des composants d'origine naturelle, citons encore quatre antibiotiques : l'**actinomycine D,** la **mitomycine C,** la **bléomycine** et la **rufochromomycine.** Les expériences de laboratoire ont démontré une certaine activité antimitotique, mais la toxicité de ces substances est très élevée, ce qui limite les possibilités d'application thérapeutique.

Un dernier groupe est constitué par les **hormones stéroïdes.** On sait que les hormones modifient le développement des différents tissus, et on a tenté d'utiliser cet effet dans le cas des tissus néoplasiques. Ainsi, par exemple, les œstrogènes se révèlent efficaces contre le cancer de la prostate et les cancers mammaires de la post-ménopause, tandis que, dans la période qui précède la ménopause, ils auraient plutôt tendance à accélérer le développement des cancers du sein. Les androgènes sont efficaces dans 20 % des cas de cancer du sein, mais ils peuvent parfois en accélérer le développement; les progestatifs à forte dose ralentissent, dans 25 % des cas, le développement des cancers utérins. Les corticostéroïdes de la surrénale se sont révélés parfois utiles dans le traitement des leucémies et des néoplasies des ganglions lymphatiques.

En conclusion, la pharmacologie des antimitotiques explore aujourd'hui un domaine assez vaste, et fournit à la thérapeutique un moyen d'action très important qui vient améliorer le pronostic des cancers hématologiques ainsi que des tumeurs solides en prenant le relai de la chirurgie, de la radiothérapie et de l'immunothérapie.